Pubblicazione bimensile. *Roma 1° luglio 1906.* **N. 1.**

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XV.° — Fascicolo 1°

2° Semestre.

Comunicazioni pervenute all'Accademia prima del 1° luglio 1906.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 8 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei: qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto. è messa a carico degli autori.

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XV.

2° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia prima del 1° luglio 1906.

Fisica. — *La scarica oscillatoria nei fili di ferro.* Nota del Corrispondente A. Battelli e del dott. L. Magri.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Matematica. — *Sur les fonctions dérivées.* Nota di Henri Lebesgue, presentata dal Socio C. Segre.

Dans une Note récente (1) M. Beppo Levi fait de nombreuses objections aux raisonnements des pages 121 à 124 de mes *Leçons sur l'intégration.* Pour répondre à ces critiques il me suffira de rétablir quelques raisonnements intermédiaires, que j'avais cru pouvoir omettre, et de réparer une grosse erreur que j'avais commise à la rédaction en croyant simplifier la démonstration que j'avais donnée dans mon cours du Collège de France; erreur qui m'a été signalée depuis longtemps.

Si l'on remarque qu'à la place de ceux de mes raisonnements qu'il trouve fautifs M. Beppo Levi en emploie d'autres fort analogues, on se rendra compte que ses critiques visent plus la forme que le fond. Je pourrais me contenter de cette constatation, cependant, comme il a cru devoir, pour les démontrer, modifier mes deux principaux énoncés, ce qui diminue le champ de leurs applications, je vais reprendre la question. Je citerai entre guillemets les raisonnements de mon livre.

(1) *Ricerche sulle funzioni derivate,* ces Rendiconti, 1° sem. 1906.

Je vais démontrer que les nombres dérivés d'une fonction continue d'une seule variable réelle sont mesurables et étudier leurs intégrales. « Considérons pour cela une suite de fonctions $u_1, u_2 \ldots$, et les fonctions $\overline{u}, \underline{u}$ égales, pour chaque valeur de x, à la plus grande et à la plus petite des limites des u_n; ce sont les *enveloppes d'indétermination* de la limite des u ». Bien entendu dans la recherche de ces limites x est constant, c'est n qui est variable. « Voici comment on peut obtenir l'enveloppe supérieure $\overline{u}$; v_i est la fonction qui, pour chaque valeur de x, est égale à la plus grande des fonctions u_1, $u_2 \ldots, u_i$; w_i est la limite de la suite croissante $v_i, v_{i+1}, v_{i+2}, \ldots$; $\overline{u}$ est la limite de la suite décroissante $w_1, w_2, \ldots$ ». Evidemment la définition de w_i est incorrecte puisque, ainsi définis, tous les w_i seraient égaux; il faut dire: w_1 est la limite de la suite croissante $v_1, v_2, \ldots$; w_i se définit à partir de $u_i, u_{i+1}, \ldots$ comme w_1 à partir de $u_1, u_2, \ldots$. Cette correction a été faite par M. Beppo Levi. « Si les u_i sont des fonctions continues, il en est de même des v_i, les w_i sont donc au plus de première classe et $\overline{u}$ au plus de seconde classe. Un raisonnement analogue s'applique à $\underline{u}$ ».

Avant de continuer la citation je fais remarquer que, pour les applications qui suivent, le cas où certains des w_i seraient infinis importe peu.

« La définition des enveloppes d'indétermination aurait pu être donnée pour une fonction $g(x, h)$, où h est un paramètre remplaçant l'indice de la fonction u_i. L'un des nombres dérivés de $f(x)$ est l'une des enveloppes d'indétermination de $r[f(x), x, x+h]$ (1), quand on fait tendre h vers zéro, par valeurs de signe déterminé. Mais $r[f(x), x, x+h]$ étant continue en (x, h) pour $h \neq 0$, on peut, pour la recherche de ces enveloppes, remplacer l'infinité non dénombrable des valeurs de h par une suite de valeurs de h tendant vers zéro et convenablement choisies. Les nombres dérivés sont donc au plus de seconde classe ». M. Beppo Levi déclare ma démonstration erronée à cause de la dernière partie du raisonnement (2), laquelle est cependant incontestable. S'il s'agit, par exemple, de faire tendre h vers 0 par valeurs positives il suffira de faire parcourir à h une suite de valeurs contenant $1, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{8}, \ldots$ et contenant entre $\frac{1}{2^i}$ et $\frac{1}{2^{i+1}}$ assez de valeurs pour que, quand h varie entre deux de ces valeurs, x restant constant quelconque, l'oscillation de $r[f(x), x+h]$ soit inférieure à $\frac{1}{i}$.

(1) $$r[f(x), x, x+h] = \frac{f(x+h) - f(x)}{h}$$

(2) Voir la note 1 de la page 434 de ces Rendiconti. La justification du texte s'ap plique également à ma démonstration des Annali di Mat. 1902, pag. 273, qui est aussi condamnée par M. Beppo Levi.

« Ceci posé, soit Ω le nombre dérivé supérieur à droite de $f(x)$, nous le supposons fini. Prenons arbitrairement des nombres l_n échelonnés de $-\infty$ à $+\infty$ quand n parcourt la suite des nombres entiers de $-\infty$ à $+\infty$, et supposons que $l_{n+1} - l_n$ ne surpasse jamais ε. Prenons des nombres positifs a_n, tels que $\sum_{-\infty}^{+\infty} a_n |l_n|$ soit inférieure à ε. Désignons, pour abréger, $E(l_n < \Omega \leqq l_{n+1})$ par e_n (¹), et rangeons les e_n en suite simplement infinie $e_{n1}, e_{n2}, \ldots\ldots$ Enfermons e_{n1} dans des intervalles A_{n1} et $C(e_{n1})$ (²) dans des intervalles I_{n1} choisis de manière que la somme de leurs parties communes soit au plus a_{n1}. Enfermons e_{n2} dans des intervalles A_{n2} et $C(e_{n1} + e_{n2})$ dans des intervalles I_{n2}, les A_{n2} et les I_{n2} étant intérieurs aux I_{n1} et ayant des parties communes de longueur au plus égale à a_{n2}. On enfermera de même e_{n3} dans A_{n3} et $C(e_{n1} + e_{n2} + e_{n3})$ dans I_{n3}, ces intervalles étant contenus dans I_{n2} et ayant pour mesure de leurs parties communes a_{n3} au plus (³).

« En continuant ainsi, on enferme e_n dans A_n et $m(A_n) - m(e_n)$ (⁴) est au plus a_n; de plus A_n n'a en commun avec les autres A_{n+p} que des intervalles, chacun d'eux étant comptés une seule fois, de longueur totale inférieure à a_n ».

Cela est manifestement inexact; le maximum de la longueur totale des intervalles communs à A_n et aux autres A_{n+p} est la somme s_n des nombres $a_{n1}, a_{n2}, \ldots a_n$ correspondant aux ensembles e_{n1}, e_{n2}, etc. jusque et y compris e_n.

« Les deux sommes $\Sigma |l_n| m(e_n)$ et $\Sigma |l_n| m(A_n)$ sont convergentes ou divergentes à la fois et, si elles convergent, elles diffèrent de moins de ε. Les deux expressions $\int |\Omega| dx$ et $\Sigma |l_n| m(An)$ ont donc un sens en même temps, et, si elles en ont un, elles diffèrent de moins de $\varepsilon(b - a + 1)$, (a, b) étant l'intervalle positif d'intégration. La même remarque s'applique aux deux expressions $\int \Omega\, dx$ et $\Sigma\, l_n m(A_n)$.

« Soit un point x appartenant à e_p, A'_p celui des intervalles A_p qui contient x. Nous attachons à x le plus grand intervalle positif $(x, x+h)$ contenu dans A'_p, de longueur au plus égale à ε et tel que

$$l_p \leq r[f(x), x, (x+h)] \leqq l_{p+1} + \varepsilon.$$

A l'aide des intervalles ainsi définis, on peut former une chaîne d'intervalles

(¹) C'est-à-dire que e_n est formé des points tels que l'on ait:

$$l_n < \Omega \leqq l_{n+1}.$$

(²) $C(e_n)$ est l'ensemble des points n'appartenant pas à e_n.

(³) « On suppose que l'on choisit les A_n de manière que ceux qui correspondent à un même indice n'empiètent pas les uns sur les autres, et de même des I_n ».

(⁴) Le symbole $m(E)$ désigne la mesure de E.

couvrant (a, b) à partir de a (p. 63) ». C'est-à-dire une suite d'intervalles n'empiétant pas les uns sur les autres et tels que chacun d'eux ait pour origine l'extrémité du précédent ou la limite des extrémités des précédents. Si (t_1, t_2) est un intervalle de la chaîne, $\Sigma|f(t_1) - f(t_2)|$ est une valeur approchée de la variation totale de f, qui tend vers cette variation quand la longueur maximum des intervalles employés tend vers zéro. Cette proposition n'est pas contestée par M. Beppo Levi; il l'utilise au contraire dans son raisonnement.

« Cette chaîne peut servir à évaluer une valeur approchée de la variation totale de f. Cette valeur approchée ainsi trouvée v est comprise entre $v_1 - \varepsilon(b-a)$ et $v_1 + \varepsilon(b-a)$ où $v_1 = \Sigma|l_p| m(B_p)$, en désignant par B_p les intervalles employés dans la chaîne et qui proviennent des points de e_p ». Ici il faudrait v_1 et $v_1 + 2\varepsilon(b-a)$. « Les points de A_p qui ne font pas partie de B_p font nécessairement partie de l'un des ensembles A_{p+q} $(q \neq 0)$, donc leur mesure est au plus égale à a_p et v_1 diffère de $\Sigma|l_n| m(A_n)$ de moins de $\Sigma\, a_n|l_n| < \varepsilon$ ». Cela est inexact, nous pouvons affirmer seulement que l'on a:

$$0 \leq \Sigma|l_n| m(A_n) - \Sigma|l_n| m(B_n) \leq \Sigma\, s_n |l_n|;$$

et comme le troisième membre ne tend pas vers zéro nous ne sommes pas autorisés à conclure, comme je le faisais, « donc pour que l'un des nombres dérivés d'une fonction, supposé fini, soit sommable, il faut et il suffit « que cette fonction soit à variation bornée; sa variation bornée est l'intégrale de la valeur absolue du nombre dérivé ».

Cela est cependant légitime en ce qui concerne les nombres dérivés bornés parce qu'alors il n'y a qu'un nombre fini de nombres a_n utiles et on peut les supposer tels que $\Sigma s_n |l_n|$ soit aussi petit que l'on veut; c'est ce qu'a bien vu M. Beppo Levi.

Pour le cas général, portons notre attention sur les K premiers termes de la suite $e_{n_1}, e_{n_2}, \ldots$: Σ' désignera une somme étendue aux quantités correspondantes, on a:

$$\Sigma'|l_n| m(A_n) - \Sigma'|l_n| m(B_n) \leqq \Sigma' s_n |l_n|,$$

et l'on peut supposer cette dernière quantité plus petite que ε, alors on a:

$$\Sigma'|l_n| m(e_n) - \varepsilon \leqq \Sigma'|l_n| m(A_n) - \varepsilon \leqq \Sigma'|l_n| m(B_n) \leqq$$
$$\leqq \Sigma|l_n| m(B_n) \leq \Sigma|l_n| m(A_n) \leqq \Sigma|l_n| m(e_n) + \varepsilon;$$

et puisque K et ε sont quelconques l'énoncé susmentionné est établi dans tous les cas. Il suffit maintenant de reprendre les inégalités précédentes, dans le cas où l'on supprime les signes $|\;|$, pour obtenir cet énoncé complémentaire: « l'intégrale indéfinie d'un nombre dérivé sommable est la fonction « f dont il est le nombre dérivé ».

Je passe au second énoncé contesté par M. Beppo Levi, le suivant: « l'intégrale indéfinie d'une fonction sommable admet cette fonction pour dé-

« rivée sauf aux points d'un ensemble de mesure nulle ». M. Beppo Levi justifie cet énoncé pour les fonctions bornées, il annonce qu'il l'établira dans toute sa généralité mais il ne considère pas le raisonnement que j'ai donné pour le cas général comme probant. Il dit en effet (note 2, pag. 438): « quando infatti si ammette che la funzione integrando sia illimitata, il ra- « gionamento della pag. 124 citata ammette implicitamente che una certa « serie possa derivare termine a termine del che manca la prova ». Voici ce que veut dire M. Beppo Levi.

Je justifie tout d'abord l'énoncé en question pour les fonctions ne prenant que deux valeurs; ma démonstration n'est pas contestée. Je déduis de là, sans aucun raisonnement, que le théorème est vrai aussi des fonctions qui ne prennent qu'une infinité dénombrable et discrète de valeurs; c'est le point contesté.

La proposition est évidente quand il n'y a qu'un nombre fini de valeurs; quand il y en a une infinité il faut un raisonnement intermédiaire, d'ailleurs analogue à celui utilisé au milieu de cette même page 124, qu'on peut formuler ainsi:

Sans nuire à la généralité, on peut supposer que la suite infinie de valeurs est illimitée dans un seul sens; soit donc une fonction sommable φ ne prenant, par exemple, que les valeurs entières positives. Soit χ_n la fonction égale à φ pour $\varphi \leqq n$ et à n pour $\varphi \geqq n$. χ_n est, aux points d'un ensemble de mesure nulle près, — disons presque partout — la dérivée de son intégrale indéfinie; mais cette intégrale indéfinie croît moins vite que celle de φ, donc les nombres dérivés de l'intégrale de φ sont presque partout au moins égaux a χ_n et par suite à φ.

Mais, si λ est l'un de ces nombres dérivés, on a, d'après le premier théorème de cette note,

$$\int_a^b \lambda\, dx = \int_a^b \varphi\, dx \quad \text{ou} \quad \int_a^b (\lambda - \varphi)\, dx = 0;$$

quels que soient a et b, et puisque $\lambda - \varphi$ est positive ou nulle $\lambda - \varphi$ est presque partout nulle.

Il est vrai que λ peut, peut-être, avoir en certains points une valeur infinie; mais comme ce ne peut être que la valeur $+\infty$ notre conclusion n'en est que renforcée.

Ce point établi la démonstration s'achève sans difficulté.

Les démonstrations que je viens de rappeler ne sont pas les plus simples qu'on puisse donner, mais elles ont eu cet avantage qu'elles m'ont conduit à la démonstration de théorèmes dont je ne soupçonnais pas les énoncés. Ces énoncés une fois connus, il est facile de les légitimer plus simplement, surtout en ce qui concerne le second.

Par exemple cet énoncé se déduit facilement d'une propriété générale des fonctions, indiquée par M. Borel ([1]), et dont la démonstration est très simple.

Ou encore on peut démontrer le théorème sous la forme géométrique qu'on peut lui donner pour le cas d'une fonction ne prenant que les valeurs 0 et 1 et qui s'énonce ainsi: appelons densité d'un ensemble mesurable en un point M la limite, si elle existe, du rapport de la mesure de la partie de l'ensemble contenu dans un intervalle δ, contenant M, à la mesure de δ quand on fait tendre δ vers zéro. Alors, sauf aux points d'un ensemble de mesure nulle, la densité d'un ensemble mesurable est 1 aux points de l'ensemble, 0 aux autres points.

Cela peut se justifier simplement, par exemple à l'aide de raisonnements imités de ceux de M. Vitali ([2]) et le théorème général s'en déduit.

J'indique en terminant, sans entrer dans les détails nécessaires pour bien préciser les énoncés, que l'on peut étendre aux fonctions de plusieurs variables les résultats considérés. Le principal intérêt de pareils théorèmes me paraît consister en ce qu'ils permettent de raisonner parfois sur les fonctions les plus générales comme sur les fonctions dérivables. Par exemple, les surfaces applicables sur le plan les plus générales, que j'ai considérées dans le travail cité des Annali di Matematica, quand on exprime les coordonnées x, y, z de leurs points en fonction des coordonnées u, v des points correspondants du plan, peuvent être caractérisées par leurs rapports avec les équations:

$$\mathrm{S}\left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)^2=1 \quad , \quad \mathrm{S}\frac{\partial x}{\partial u}\frac{\partial x}{\partial v}=0 \quad , \quad \mathrm{S}\left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)^2=1 ,$$

auxquelles elles satisfont presque partout.

Matematica. — *Su un lemma del Poincaré.* Nota del dott. Eugenio Elia Levi, presentata dal Socio Luigi Bianchi.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

([1]) *Un théorème sur les ensembles mesurables*, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, 7 déc. 1903.

([2]) Vitali, *Sulle funzioni ad integrale nullo* (Rend. del Circolo Mat. di Palermo, XX, 1905). Puisque j'ai l'occasion de citer cette Note, sans en contester l'intérêt, je ferai remarquer que le théorème qui en fait l'objet: une fonction dont l'intégrale indefinie est nulle ne diffère de zéro qu'aux points d'un ensemble de mesure nulle, est une conséquence immédiate du fait qu'une telle fonction est, presque partout, la dérivée de son intégrale indéfinie.

Mineralogia. — *Studio microscopico di alcune rocce della Liguria occidentale* (¹). Nota del dott. Aristide Rosati, presentata dal Socio G. Struever (²).

Rocce amfiboliche.

Amfibolite.

« Lenti ripetute nella besimaudite, traversanti il rio di Cornaro presso Quiliano (Savona) ».

Roccia grigio-verdastra, scistosa. Sono visibili ad occhio nudo: una parte bianca gnanulare quarzoso-feldspatica, cristalli verdastri di amfibolo e granato. L'amfibolo essendo molto prevalente sembra già a prima vista trattarsi di un'amfibolite.

Al microscopio la parte incolora della sezione sottile risulta costituita da un aggregato granofirico di quarzo e feldspato. Le dimensioni dei granuli sono le più diverse, ed in generale per il feldspato sono maggiori che per il quarzo.

Il feldspato prevale sul quarzo, è torbido per avanzata alterazione in minerali epidotici e caolino. Non presenta quasi mai la geminazione dell'albite, solo in alcuni punti si nota la micropertite e qualche raro cristallo di plagioclasio geminato secondo la legge dell'albite. Questi, per quanto risulta dalle poche osservazioni fatte, vanno riferiti alla serie dell'andesina basica, giacchè l'estinsione simmetrica della zona $\perp$ a (010) raggiunge un massimo di 19°, ed una misura col metodo di Becke ha dato:

$$\text{posizione} \parallel \omega \gtreqless \alpha_1 \qquad \varepsilon < \gamma_1$$

Il quarzo è sempre inalterato e scevro d'inclusi; spesso presenta estinzione ondulosa; si trova in quantità molto limitata.

L'amfibolo è un'orneblenda con:

$\mathfrak{a}$ = verde-giallastro chiaro
$\mathfrak{b}$ = verde
$\mathfrak{c}$ = verde-bluastro.

Dimensioni variabilissime sino ad un massimo di circa mm. 2 per la lunghezza e mm. 0,5 per la larghezza; contorni quasi sempre irregolari. Estinzione massima dalle linee di sfaldatura di 15° circa. Spesso si nota un

(¹) Lavoro eseguito nel Gabinetto di Mineralogia della R. Università di Roma.
(²) V. questi Rendiconti, 1° sem. 1906, pag. 724.

principio di alterazione in limonite, che segue le linee di sfaldatura o di frattura; più rara è la produzione di clorite. È abbondantissimo.

Il granato forma granulazioni incolore e di color roseo pallido, che qualche volta sono birifrangenti per anomalia ottica o tendono ad alterarsi in orneblenda o in clorite.

Molta ilmenite disposta in liste parallele alla stratificazione e spesso alterata nella parte esterna in leucosseno.

Sono del tutto accessorî: zircone, rutilo, epidoto e titanite.

La struttura è minutamente granulare cataclastica; alternano strati verdi ricchi in orneblenda con strati bianchi in cui prevale l'elemento quarzoso feldspatico.

Amfibolite scistosa. — Campione A.

« Scisti interposti fra la besimaudite permiana del monte Spinarda presso Calizzano ».

Roccia di color verde cupo a struttura distintamente scistosa. L'amfibolo è il minerale predominante; esso costituisce le scagliettine verdastri lucenti disposte nel senso della scistosità, che conferiscono alla roccia il suo particolare colore e splendore. Con una lente d'ingrandimento si vede disseminato qua e là, intimamente frammisto all'amfibolo, un materiale biancastro o bianco-giallognolo granuloso. Non mancano poi i soliti punti rossicci, che accennano ad alterazioni ferrifere.

Al microscopio si riconosce subito che i minerali essenziali sono l'orneblenda, ed un feldspato, che essendo quasi completamente alterato riesce difficile a determinarsi.

L'orneblenda presenta il suo tipico pleocroismo:

𝔞 giallo-verdiccio
𝔟 verde-grasso
𝔠 verde-bluastro

e forma grandi cristalli allungati secondo l'asse verticale, per lo più allotriomorfi, e che nelle sezioni basali fanno vedere la caratteristica sfaldatura secondo le facce del prisma }110{, le cui linee s'incontrano ad angolo di circa 124°. Sono comuni i geminati secondo (100). Le inclusioni appartengono in gran parte al rutilo, che è di color giallognolo e di forma ovoidale od aciculare, ed è talvolta geniculato. Amfibolo microlitico è discretamente diffuso nel feldspato, dove forma numerose inclusioni.

Il feldspato è quasi del tutto alterato in un aggregato di granuli giallognoli e di aghetti incolori splendenti, che ai nicol incrociati dànno colori d'interferenza alquanto vivaci; verosimilmente è stato sostituito da zoisite ed epidoto, a cui sembra in alcuni punti accompagnarsi la muscovite, ciò che è un caso frequente nelle amfiboliti. Esso è allotriomorfo con tendenza

alle forme granulari, non presenta mai la geminazione dell'albite, salvo in alcune rare sezioni rettangolari inalterate, nelle quali si è potuto notare un angolo di estinzione nella zona ⊥ a (010) molto piccolo, cosa che fa riferire questi cristalli alla serie dell'oligoclasio.

Il quarzo in sezioni limpide incolore è del tutto accessorio. Così sono minerali accessorî: l'epidoto, la zoisite, la magnetite, l'ilmenite, e la limonite.

Nelle sezioni normali alla direzione di scistosità riesce evidentissima la struttura scistosa; in quelle parallele si vede poi una struttura microscopica frammentaria, cataclastica.

Amfibolite scistosa — *Campione* B.

« Grande massa cupolare costituente la massa principale del monte Spinarda presso Calizzano ».

Roccia grigio-verdastra, a struttura distintamente scistosa. Macroscopicamente si distingue una pasta feldspatico-quarzosa di color bianco e struttura granosa in cui sono disseminati numerosissimi cristallini neri di amfibolo.

Al microscopio i cristalli di amfibolo appariscono notevolmente sviluppati secondo il prisma {110}, ma presentano contorni irregolari e sfaldatura prismatica poco distinta, sulla quale l'angolo d'estinzione è di circa 18°. Pleocroismo:

$\mathfrak{a}$ = giallo-verdiccio
$\mathfrak{b}$ = verde-grasso
$\mathfrak{c}$ = verde-bluastro

geminati secondo (100), inclusioni di rutilo.

Il feldspato è allotriomorfo, in gran parte caolinizzato e perciò indeterminabile. Il quarzo presenta i soliti caratteri.

È presente anche:
la magnetite,
l'ilmenite con distinta orlatura leucossenica,
il rutilo in cristalli prismatici giallognoli talvolta geniculati,
l'epidoto ed il granato granulari.

Al microscopio risulta distintissima la struttura scistosa.

Amfibolite feldspatico-epidotica.

« Grande massa accompagnata da micascisto nella besimaudite permiana del rio di Biaso, sopra Albissola (Savonese) ».

Il piccolo campione, che mi è dato in esame, ha color grigio-verdognolo e struttura finamente granosa. Si distingue una pasta bianca saccaroide e numerosi cristalli verdi di amfibolo. La roccia presenta un'avanzata

decomposizione, sicchè in alcuni punti è friabile, in altri si colora in rossiccio per formazione di limonite.

Al microscopio si riconosce che il minerale prevalente è un'orneblenda con pleocroismo:

a giallo-paglia chiaro
b verde-erba
c verde

In relazione alla struttura granosa della roccia forma granuli a contorni più o meno irregolari o corti prismi. Sfaldatura prismatica generalmente indistinta. Include cristalli di rutilo e magnetite, e forma a sua volta inclusioni negli altri minerali della roccia; per alterazione tende a trasformarsi in limonite, che si deposita lungo le linee di sfaldatura e di frattura dandogli maggior rilievo. È notevole la sua associazione parallela col glaucofane risultando così cristalli verdi di orneblenda, che alle estremità ed ai lati divengono azzurri. Il glaucofane è fortemente pleocroico con:

a incoloro
b violetto
c azzurro

variando i colori in corrispondenza a quelli dell'orneblenda, e si distingue anche per il suo piccolo angolo d'estinzione dalla sfaldatura prismatica, mentre quello dell'orneblenda raggiunge i 15°.

Il feldspato abbondantemente diffuso è allotriomorfo con estinzione ondulosa e racchiude cristallini di amfibolo aciculare, frequentemente diventa torbido per alterazione in materiale granuloso a vivaci colori d'interferenza (minerale epidotico). Mancano i caratteri per determinarlo.

Il quarzo in sezioni limpide, perchè privo d'inclusi e d'alterazioni, è raro.

Secondario ma abbondante è l'epidoto in granuli debolmente pleocroici dal giallo-cedrino al giallo-chiaro e coi caratteristici colori d'interferenza.

Frequente il granato, che costituisce granulazioni leggermente rosee, quasi incolore, e qualche volta birifrangenti.

Rutilo, magnetite, titanite sono del tutto accessorî.

Amfibolite granatifera.

« Lenti nella besimaudite del rio Teggia associata a quelle formanti il monte Curlo, presso Quiliano (Savona) ».

Questa roccia, minutamente granulare e scistosa, ha color grigio-nero lucente ed è essenzialmente costituita di amfibolo e di una pasta bianca quarzoso-feldspatica, a cui subordinatamente si aggiungono il granato in grandi cristalli rossicci porfirici e la pirite in rari noduletti giallo-dorati. Frequentemente si notano dei noduli biancastri dovuti all'accentramento del mate-

riale quarzoso-feldspatico; sia per questi accentramenti, sia per i grossi cristalli di granato, la struttura della roccia acquista carattere porfirico.

Al microscopio l'amfibolo è di un bel colore verde in cristalli allungati secondo le facce del prisma }110{ le cui dimensioni variabilissime raggiungono un massimo di mm. 0,3 per la larghezza e mm. 0,5 per la lunghezza. Il policroismo è debole con

$$\mathfrak{a} = \text{verde-giallastro chiaro}$$
$$\mathfrak{b} = \text{verde-giallastro}$$
$$\mathfrak{c} = \text{verde}$$

Lo schema d'assorbimento è il più comune:

$$\mathfrak{c} > \mathfrak{b} > \mathfrak{a}$$

L'estinzione della sfaldatura prismatica raggiunge un massimo di 18°; geminati secondo (100) sono rari. È sempre freschissimo mostrando solo eccezionalmente un principio di alterazione in limonite; le poche inclusioni sono riferibili a rutilo, granato e magnetite. Ritengo questo amfibolo per comune orneblenda verde.

L'orneblenda è il minerale più diffuso costituendo la parte fondamentale della roccia, subito dopo vengono il quarzo e il feldspato ambedue allotriomorfi, e da essi risulta un caratteristico aggregato granofirico, che serve a riempire i vuoti lasciati dai cristalli d'amfibolo.

Il feldspato prevale sul quarzo, ma è talmente alterato che non riesce possibile determinarlo. I cristalli sono sempre torbidi per la presenza di un minerale granuloso a debole birifrazione, che ritengo essere caolino. Alcune rare volte si nota la geminazione dell'albite.

Il quarzo presenta i soliti caratteri ed ha spesso estinzione ondulosa.

Molto diffuso il granato di colore roseo-pallido in forme granulari o in grandi sezioni esagonali, che mostrano ben distinte le facce di }110{ e raggiungono il diametro di 2 mm. Le sezioni esagonali sono circondate da una zona biancastra di quarzo e feldspato, e hanno nel loro interno molte fratture e cavità riempite da cristalli di rutilo e di magnetite. Le forme granulari sono spesso birifrangenti.

Di minerali accessorî noto: pirite, epidoto, rutilo, magnetite e titanite.

L'osservazione microscopica conferma che i noduli biancastri son dovuti all'accentramento del quarzo, del feldspato e di una piccola quantità di orneblenda.

La struttura sia per la zona quarzoso-feldspatica, che circonda i cristalli di granato, sia per la presenza dei noduli quarzoso-feldspatici corrisponde a quella chiamata dal Rosenbusch « centrische Structur », che è appunto caratteristica delle amfiboliti granatifere.

Rocce micacee.

Micascisto.

« Banco separante le lenti anfiboliche nella besimaudite del vallone della Teggia presso Quiliano (Savonese) ».

Roccia di color grigio-verdastro chiaro e struttura distintamente scistosa. Sono visibili ad occhio nudo molte laminette di mica bianca disposte secondo la direzione di scistosità e numerosi granuli di quarzo. La grana della roccia è alquanta grossa.

Dall'esame microscopico delle sezioni sottili risulta che i minerali costituenti la roccia sono: mica, quarzo e clorite.

La mica è bianca, sericitica, con grande angolo degli assi ottici, e si sviluppa o in larghe lamine, o più spesso in aggruppamenti di piccole laminette pieghettate e contorte, nel qual caso presenta molta somiglianza col talco. È per lo più trasformata in un materiale verde chiaro a bassissimi colori d'interferenza riferibile a clorite, che non di rado conserva i ripiegamenti e le rigature del minerale primitivo.

Il quarzo presenta i soliti caratteri: è allotriomorfo, spesso ha estinzione ondulosa o polarizzazione di aggregato, talune volte produce una distintissima figura d'interferenza uniassica.

Tra i minerali accessorî si nota zircone incluso nel quarzo e nella mica, ed una piccola quantità di magnetite e limonite.

Micascisto cloritico-epidotico.

« Grande massa equivalente alla besimaudite permiana, sulla strada fra Borda e Murialdo in valle della Bormida ».

Roccia verdognola di struttura granulare e scistosa. Ad occhio nudo si distinguono il quarzo e la mica bianca, che sono i minerali costitutivi della roccia; di più si vedono, ma raramente, grandi cristalli rossicci di granato. Il granato e il quarzo formano disseminazioni porfiriche nel fondo verdastro della roccia.

Al microscopio si nota che la roccia è alterata, e spesso non è possibile che una determinazione generica dei suoi elementi. La struttura scistosa non è molto distinta, e tende a divenire granosa specialmente per la forma degl'individui di quarzo.

Oltre alla mica e al quarzo già riconosciuti macroscopicamente sono abbondantemente diffusi clorite ed epidoto.

La clorite è in forme laminari con pleocroismo dal verde al verde chiarissimo.

L'epidoto è granulare e il suo colore varia dal giallo chiarissimo al giallo pallido.

La mica è di una sola specie: mica bianca; si sviluppa in forma di piccole lamine più o meno contorte, provviste di distinta sfaldatura basale.

Il quarzo ha spesso estinzione ondulosa e presenta inclusioni di zircone ed epidoto.

Sono minerali accessorî: plagioclasio, ortoclasio, zircone, granato in sezioni incolore isotrope, ed ossidi di ferro.

Micascisto cloritico.

Banco di notevole spessore fra gli scisti sericitici del Carbonifero a Rialto, sopra Finalborgo.

Roccia verdastra di struttura distintamente scistosa e di lucentezza sericea Il campione in esame è un bellissimo esempio di roccia zonata a stratificazione contorta, giacchè alternano zone bianche quarzose con sottili strati grigio-verdastri per prevalenza di mica e clorite, e gli strati sono tutti ripiegati e contorti nel più svariato modo. In vari punti si osservano colorazioni giallo-brune dovute a mica nera.

La grana della roccia è alquanto minuta.

Al microscopio risulta che sono elementi costitutivi della roccia: clorite, quarzo e mica; sono minerali accessorî: zircone, epidoto, magnetite apatite, feldspato, granato e pirite.

La mica è di due specie; mica bianca e biotite.

Si presenta in forma di laminette a contorni irregolari pieghettate o contorte in vario modo, e costituisce strati che alternano con quelli fatti quasi esclusivamente di quarzo.

Di particolare interesse è la biotite, che nei cristalli freschi è fortemente pleocroica dal giallo al giallo-bruno, ma che per lo più è completamente alterata in una sostanza verde anch'essa pleocroica dal verde chiarissimo al verde riferibile al gruppo clorite. Man mano che la biotite si altera in clorite, la sua struttura lamellare diviene scagliosa o fibrosa, ed infine si ha un ammasso di scagliette o fibrille verdi, che si sostituisce al primitivo cristallo; contemporaneamente vi è separazione di epidoto in piccoli granuli leggermente giallognoli, di quarzo e talvolta anche di limonite. Spesso l'alterazione è così completa che non si ravvisa più traccia della primitiva biotite. Molta clorite è poi diffusa nella roccia senza che si possa dimostrare la sua derivazione dalla biotite.

La mica bianca è frammista alla clorite e si distingue per i vivaci colori d' interferenza, ma è in tale stato da non permettere una determinazione precisa.

Il quarzo è abbondantemente diffuso, e si raccoglie specialmente in strati alterni con quelli micacei formando granuli o aggregati di granuli. Si distingue anche per l'osservazione a luce convergente, dove in molti casi si rendono

visibili figure d'interferenza uniassiche. L'estinzione è spesso ondulosa; le poche inclusioni sono riferibili a zircone, magnetite, e apatite.

Il feldspato è raro; nei pochi casi osservati presenta la geminazione dell'albite con angolo d'estinzione simmetrica nella zona ⊥ a (010) di 18°, per cui sembra doversi riferire alla serie dell'andesina basica.

Le sezioni di granato sono incolore ed hanno forme irregolari. La pirite si altera in limonite.

Rocce fillitiche.

Sericitescisto.

« Scisti copiosamente interposti fra la besimaudite ed il micascisto cloritico-epidotico sopra descritto, sulla strada fra Borda e Murialdo ».

Roccia grigio-cenere di struttura minutamente granulare e scistosa, di splendore tendente al sericeo.

Al microscopio si nota una profonda alterazione dei minerali presenti nella roccia, che perciò riescono difficilmente determinabili. Sono minerali essenziali la sericite in sottili laminette a contorno irregolare e spesso contorte, e il quarzo granulare.

Sericite e quarzo hanno presso a poco uguale diffusione.

In essi sono incluse molte granulazioni di rutilo, zircone, epidoto ed ossidi di ferro.

La struttura è a mosaico molto minuto dovuto sopratutto ai granuli di quarzo.

Rocce cloritiche.

Cloritescisto epidotico.

« Grandi lenti nella besimaudite, accompagnate da micascisto tra il M. Curlo ed il Rio Quazzola, presso Cadibona ».

Esternamente è una roccia grigio-verdastra scistosa. Ha lucentezza sericea per le numerosissime scagliettine verdastri splendenti da cui è essenzialmente costituita, e lascia riconoscere ad occhio nudo calcite e pirite. Polverizzata e trattata con acido cloridrico fa effervescenza.

Al microscopio struttura minutamente granulare cataclastica. Prevale un minerale scaglioso o fibroso leggermente pleocroico dal verde al giallognolo, a debolissimi colori d'interferenza, e che per ciò ritengo di natura cloritica. Abbondantissimo è l'epidoto pleocroico dal giallo all'incoloro, in forme granulari o in cristalli allungati secondo [*b*] con distinta sfaldatura parallela a }100{, e che raggiungono la lunghezza di circa mm. 0,3. La parte incolora della sezione sottile è principalmente rappresentata da quarzo e calcite, il feldspato è molto raro, e si riferisce all'ortoclasio e ad un plagioclasio, che per il piccolo angolo d'estinzione nella zona ⊥ a (010) parmi essere della serie: oligoclasio.

Sono del tutto accessorî: magnetite, pirite, titanite, zircone.

Per la ricchezza in epidoto classifico la presente roccia tra i cloritescisti epidotici.

Rocce silicee.

Arenaria metamorfosata.

« Arenaria formante la massa principale del Poggio della Guardia, in associazione a scisti sericitici grigi e scisti carboniosi presso Valleggia (Savonese) ».

Roccia grigio-verdastra a struttura finamente scistosa. Macroscopicamente si riconosce quarzo abbondantissimo e spesso raccolto in venule biancastre o bianco-rossicce, mica bianca e limonite. La roccia è molto alterata.

Al microscopio si distinguono molti elementi allotigeni frammentarî riuniti da cemento autigeno, e dal complesso risulta una struttura cataclastica non molto minuta dovuta ai granuli di quarzo.

Tra i minerali allotigeni prevale il quarzo, che è poi l'elemento essenziale della roccia; ad esso si uniscono molta mica e clorite, e pochi cristalli di ortoclasio.

Il quarzo costituisce frammenti spesso assai grandi e con polarizzazione di aggregato ed estinzione ondulosa; raramente mostra le caratteristiche figure d'interferenza.

La muscovite si sviluppa nelle comuni forme laminari mantenendosi di regola inalterata, salvo alcuni casi, in cui è manifesto un principio di cloritizzazione. Non di rado si osservano piegamenti e distorsioni delle lamine.

La clorite è molto abbondante e si accompagna spesso con un materiale giallastro limonitico.

Dei feldspati ho riconosciuto soltanto qualche raro cristallo di ortoclasio allotriomorfo, e distinguibile dal quarzo sopratutto per le sue caratteristiche linee di sfaldatura.

Tra i minerali ferriferi oltre la limonite va notata molta magnetite in piccoli cristallini o in granuli.

Notevole la grande diffusione del rutilo in cristalli bacillari giallognoli talvolta geniculati o in caratteristiche forme aciculari nerastre, bastoncelli ed aghetti o ciuffetti di aghi inclusi nel quarzo, nella mica e nella clorite. Sono anche presenti quantunque del tutto accessorî: titanite e zircone granulare.

Il cemento a grana alquanto minuta è siliceo-micaceo, e cioè dovuto a quarzo e mica bianca; prevale il quarzo.

Fisica. — *Dispositivo per lo studio dell' Isteresi magnetica sotto l'azione di campi magnetici oscillanti* [1]. Nota di F. PIOLA, presentata dal Corrispondente A. SELLA.

Il modo di comportarsi magneticamente del ferro, e in generale di un corpo paramagnetico, quando viene assoggettato a particolari eccitazioni, presenta ad essere studiato delle difficoltà che principalmente consistono nel fissare bene le condizioni nelle quali si trova il corpo sottoposto ad esame. Come è noto l'eccitazione non ha solo un effetto per sè stessa, ma anche in relazione alla *storia* del corpo al quale essa viene applicata e quindi non è solo la condizione *attuale* quella che interessa, ma anche il modo nel quale è stata raggiunta. Uno stesso *urto* [2] od una stessa *torsione* [3] p. e. possono produrre aumenti o diminuzioni nella magnetizzazione del ferro, secondo che vengono applicati in tali o tali altre circostanze.

La comparsa del detector Marconi ha richiamata l'attenzione sull'effetto delle eccitazioni elettromagnetiche oscillatorie rapide, effetto che già precedentemente, fin da molti anni prima, aveva interessato i fisici fra i quali basta ricordare, primi in ordine cronologico, il Savary [4], il Marianini [5] e l'Hankel [6].

Altre volte mi sono occupato dell'argomento [7] e recentemente [8] ho reso conto di esperienze nelle quali impiegano il tubo di Braun.

Colla disposizione adottata, mentre avevo il grande vantaggio di seguire i mutamenti magnetici con uno strumento privo d'inerzia, quale era il fascio *catodico*, mi mancava il modo di tener conto della storia, variando il punto del ciclo *primitivo* nel quale si iniziavano i cicli *sovrapposti*, ed il numero delle inversioni per ogni ciclo primitivo. Inoltre la forma dei cicli sovrapposti non era bene determinata. È per ciò che ho adottata la disposizione seguente la quale, anche per altri particolari, differisce dall'altra e può prestarsi ad applicazioni differentissime.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisica del R. Istituto Tecnico di Roma.
(2) Ascoli, Nuovo Cimento, s. 5, t. 3, pag. 5.
(3) Piola e Tieri, Rend. Lincei, 1° sem. 1906, pag. 566.
(4) Savary, Ann. de Ch. e de Ph. (2), t. 34, pag. 5 (1826).
(5) Marianini S., Memorie di Fisica sperimentale, v. 2°, Mem. 4, 7, 8, 9.
(6) Hankel, Pogg. Ann., t. 45, pag. 537 (1845); t. 49, pag. 321 (1846).
(7) Piola, Elettricista, 1904, pag. 233; 1905, nn. 4 e 10.
(8) Ibidem, 1906, n. 1.

Descrizione del dispositivo.

Un tubo di vetro, piegato ad anello aperto (fig. 1), porta 4 avvolgimenti, ciascuna coppia occupandone una metà. Nell' interno vengono posti, uno per parte, due fasci identici di fili, accuratemente paraffinati, del ferro che vuole studiarsi. La congiungente i centri delle estremità libere è mantenuta

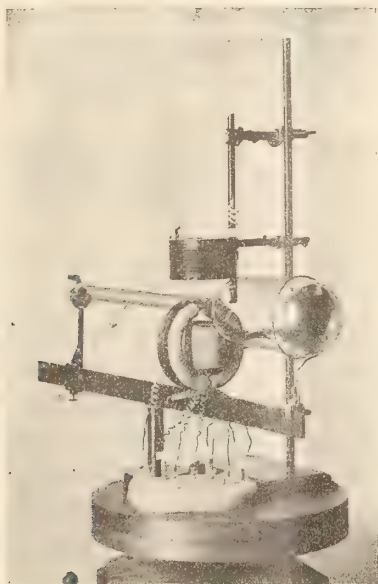



Fig. 1.

orizzontale e fra esse, parallelamente all'asse dell'anello, è posto il tubo di Braun il fascio catodico del quale subirà deviazioni verticali al variar della magnetizzazione del ferro.

Due rocchetti, posti normalmente al tubo, uno superiore e l'altro inferiore, danno al fascio catodico deviazioni orizzontali al variare del campo magnetizzante.

Sul fascio catodico il *campo* non agisce solo pei rocchetti ma anche per gli avvolgimenti, per cui le deviazioni avverranno nella direzione della risultante. Volendo che tali deviazioni avvengano orizzontalmente, basterà inclinare opportunamente gli assi dei rocchetti, ma nei casi nei quali ho usato il dispositivo l'azione, della quale qui si parla, era trascurabile, come risultò da esperienze preliminari fatte senza ferro.

Gli estremi dei 4 avvolgimenti e dei 2 rocchetti terminano in pozzetti di mercurio mediante i quali possono farsi le opportune connessioni. In tal modo si costituiscono due circuiti separati comprendenti:

il 1° gli avvolgimenti interni col rocchetto superiore. Tale circuito è destinato a produrre il campo *primitivo*, ossia oscillante lentamente;

il 2° gli avvolgimenti esterni col rocchetto inferiore. Esso è destinato a produrre il campo *sovrapposto*, ossia oscillante rapidamente.

L'altezza del rocchetto superiore è regolata in modo, e la figura ne indica la maniera, che le azioni dei due circuiti siano paragonabili tra loro.

Fra due punti, mantenuti a differenza di potenziale alternata, si staccano due derivazioni comprendenti:

a) il primo circuito sopra descritto con in serie un *rocchetto a reazione*, una resistenza liquida ed un amperometro;

b) il primario di un rocchetto di Ruhmkorff con in serie una resistenza liquida.

Il secondario del rocchetto ha in serie un condensatore ed uno spinterometro: in derivazione su questo trovasi altro condensatore in serie col 2° circuito sopra descritto.

Per ogni mezzo periodo della corrente alternata si hanno una o più scariche allo spinterometro ed a ciascuna di esse corrisponderanno oscillazioni elettriche nel 2° circuito, se sarà verificata la nota condizione fra resistenza, capacità ed autoinduzione.

Variando la resistenza liquida di *b* e la distanza esplosiva dello spinterometro, si può variare il numero delle scariche per ogni mezzo periodo della corrente alternata e la intensità massima delle correnti oscillatorie prodotte.

Variando la resistenza liquida di *a* ed il ferro interno al *rocchetto a reazione*, si riesce facilmente, come è noto, a mantenere costante la intensità massima della corrente magnetizzante ed a variare, entro limiti molto estesi, la *fase*, ossia il ritardo δ col quale essa segue la differenza di potenziale. Infatti poichè si ha, adottando le solite notazioni,

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\omega L}{R}$$

$$I = \frac{V}{\sqrt{R^2 + \omega^2 L^2}} ,$$

basterà evidentemente far variare ωL ed R in modo che essi sieno sempre rappresentati dai cateti di un triangolo rettangolo, la ipotenusa del quale sia costante.

In tal modo, dato un ciclo primitivo di una certa ampiezza, noi possiamo far agire in *punti determinati* e corrispondenti di ogni metà di esso, campi oscillatori rapidi o serie di tali campi. Se l' n^a scarica corrispondente ad ogni mezzo ciclo si compie col ritardo η sulla differenza di potenziale al primario del Ruhmkorff, essa si compirà col ritardo $\zeta = \delta - \eta$ sulla corrente magnetizzante e poichè sta in noi variare δ, starà in noi variare la differenza ζ.

Con tale dispositivo, osservando come si modificano le figure sullo schermo del tubo di Braun, abbiamo il mezzo per seguire gli effetti di campi oscillanti rapidi sul ferro, sia in relazione a loro stessi (numero per ciclo, intensità massima, smorzamento, ecc.), che alla storia del ferro sul quale essi vengono ad agire, e ciò quando il ferro descrive cicli magnetici simmetrici. E le modificazioni le possiamo osservare sia sulla solita figura che rappresenta il ciclo di isteresi, sia indipendentemente dalla figura stessa, disponendo i due avvolgimenti del 1° circuito in modo da magnetizzare in senso contrario i due fasci, usando quindi il dispositivo come apparecchio differenziale.

Eccitazione delle oscillazioni.

Colla disposizione descritta le oscillazioni elettriche sono eccitate dalle scariche di un rocchetto il cui primario è alimentato da *corrente alternata*. Se non che è noto come, in tali condizioni, ad uno spinterometro in serie direttamente col secondario non si abbia, in generale, una o più delle solite scintille per ogni mezzo ciclo, come potrebbe da principio pensarsi, ma un vero e proprio *arco voltaico* che dura, secondo le circostanze, per una frazione più o meno grande del periodo.

Osservando lo spinterometro in uno specchio, ruotante intorno ad un asse parallelo alla scarica, si vedono dei nastri luminosi di lunghezza pressochè costante, separati da tratti oscuri: evidentemente quelli corrispondono a valori delle differenze di potenziale, fra gli estremi dello spinterometro, sufficientemente elevati, mentre questi corrispondono a differenze di potenziale inferiori. Aumentando la distanza esplosiva, prima di riuscire a toglier l'*arco*, cessa ogni scarica. Colla disposizione di Tesla (condensatore in derivazione sullo spinterometro) che è quella alla quale ordinariamente si ricorre quando interessi provocare oscillazioni in un circuito ben determinato, l'inconveniente non si toglie.

È evidente come, per impiegare il metodo di studio che abbiamo descritto, sia assolutamente necessario impedire la formazione dell'arco ed in casi analoghi si ricorre al soffio, sia magnetico che di un gas.

Si può riuscire ad ottenere lo stesso risultato in modo differente, togliendo cioè le condizioni sotto le quali l'arco viene a formarsi.

Fino a quando non scocca la scintilla si può considerare il secondario del Ruhmkorff come chiuso sopra una *capacità*, quella dello spinterometro e del condensatore in parallelo su questo. Al formarsi della scintilla, il secondario si chiude su sè stesso e la capacità diviene ∞, mentre la intensità della corrente in esso si può prevedere che aumenti in modo notevole. Durante la scintilla la corrente passa traverso a questa ed il calore da essa prodotto mantiene fra gli elettrodi quel ponte di vapore incandescente che costituisce l'*arco*. Ogni mezzo che impedirà alla intensità nel secondario di assumere

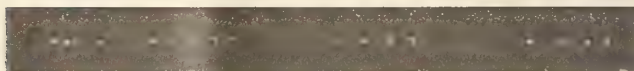
valori troppo elevati sarà efficace per ostacolare la formazione dell'arco, ed il mezzo che si presenta più semplice alla mente è quello di impedire alla capacità di crescere troppo, il che si può ottenere ponendo in serie con lo spinterometro un condensatore di capacità costante. Detta c' la capacità aggiunta, c'' quella dello spinterometro e c quella dell'insieme, si avrà:

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c'} + \frac{1}{c''}$$

e sarà sempre

$$c \leq c'$$

È appunto adottando questo mezzo che ho ottenuto eccellenti risultati. Alla successione di nastri continui, separati da brevi tratti oscuri, ho visto,

d = mm. 1,00.

d = mm. 0.43.

d = mm. 0.24.

Fig. 2.

nello specchio rotante, sostituirsi serie bene distinte di scintille, staccate l'una dall'altra.

Il numero delle scintille per ogni serie cambia col cambiar dell'ampiezza della f. e. m. impressa e della distanza esplosiva: da una scintilla per serie sono riuscito a contarne fino a 14, il che corrisponde, poichè la corrente alternata aveva 42 periodi, a 1174 scintille per 1″.

Dò alcuni saggi di fotografie (fig. 2), ottenute facendo scorrere la lastra fotografica molto rapidamente (a scatto) dinnanzi ad un obbiettivo a corto fuoco, che dava l'immagine reale della scintilla. Gli elettrodi erano di zinco colla parte affacciata avente un raggio di curvatura di 1 cm. circa. La distanza esplosiva d variava da mm. 0,24 a mm. 1. La lastra si muoveva di moto vario, quindi sulle fotografie i tratti corrispondenti ai successivi mezzi periodi sono di lunghezze differenti ma, in ogni modo, molto facilmente riconoscibili.

Le esperienze le ho fatte con differenti rocchetti e condensatori, ottenendo risultati sempre nello stesso senso.

Le considerazioni fatte *a priori* e la loro conferma sperimentale mi hanno indotto a vedere se il problema non potesse discutersi matematicamente. In ultima analisi noi siamo nel caso di un trasformatore *statico* il cui secondario, oltre ad aver *resistenza* ed *induttanza*, ha anche *capacità*: si tratta di veder come, al variare di questa, varii la corrente nel secondario stesso.

Trasformatore col secondario di capacità variabile.

Il problema generale dei trasformatori, sia statici che rotanti, è stato risolto [1] ed è opportuno di richiamare qualche nozione in proposito per giungere ad espressioni che si prestino alla discussione del nostro caso.

Poniamo, all' istante t:

ε = f. e. m. impressa nel primario del trasformatore;
i_1 = intensità della corrente » » »
i_2 = intensità della corrente nel secondario »
v = differenza di potenziale al condensatore;
φ = flusso di induzione traversante ogni spira,

e tutte queste grandezze sieno *sinusoidali* con la *frequenza* $\omega = 2\pi N$, e colle *ampiezze* indicate dalle stesse lettere ma maiuscole.

Siano inoltre:

R = riluttanza del circuito magnetico, supposta costante;
r_1 = resistenza del primario;
r_2 = » » secondario;
n_1 = numero delle spire del primario;
n_2 = » » » » secondario;
c = capacità del condensatore.

Per tenere conto approssimativamente della *isteresi*, presentata dal nucleo del trasformatore, basterebbe attribuire al flusso φ una fase in ritardo su quella della forza magnetizzante (cioè della risultante di $n_1 i_1$ ed $n_2 i_2$). Ciò, sebbene non corrisponda al fenomeno nei singoli istanti, equivale al vero (come osserva il Grassi [2]) se si considera il fenomeno nel suo complesso, e corrisponde ad ammettere che il ciclo di isteresi, anzi che avere la nota forma dell' Ewing, abbia quella di una ellissi di uguale area: basterà assegnare al ritardo di fase un valore opportuno. Tuttavia i risultati che si ottengono non sono sostanzialmente diversi, nel nostro caso, da

(1) Steinmetz, *Theory and Calculation of Alternating Current Phenomena*, 1898, pag. 193.

(2) Grassi, Elettrotecnica, vol. 1°, pag. 383.

quelli che derivano trascurando l'isteresi e noi, per semplicità, non terremo conto di questa.

Per quanto è noto avremo le equazioni:

$$(1) \qquad \varepsilon = r_1 i_1 + n_1 \frac{d\varphi}{dt} \text{ pel primario},$$

$$(2) \qquad o = v + r_2 i_2 + n_2 \frac{d\varphi}{dt} \text{ pel secondario},$$

$$(3) \qquad R\varphi = n_1 i_1 + n_2 i_2 \text{ per l'insieme}.$$

Da queste si ricava che al variare della capacità c da 0 ad ∞ le ampiezze dei varî vettori cambiano. In particolare I_1 diminuisce, raggiunge un minimo e poi aumenta, mentre I_2 e V aumentano, raggiungono un massimo e poi diminuiscono, ma per I_2 la diminuzione finale è ben lontana dal compensare l'aumento iniziale. Il valore di c che rende minimo I_1 non coincide con quello che rende massimo I_2 o V, nè i massimi di questi coincidono. Preoccupandoci solo della corrente secondaria, si vede che questa è data, in funzione di quella della f. e. m. impressa, da:

$$I_2 = E \frac{n_1 n_2 \omega^2}{\sqrt{\omega^2 \left\{\frac{n_1^2}{c} + r_1 r_2 R\right\}^2 + \left\{\frac{r_1 R}{c} - \omega^2 (n_1^2 r_2 + n_2^2 r_1)\right\}^2}}$$

e che segue la f. e. m. con un ritardo θ dato da:

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{\omega \left(\frac{n_1^2}{c} + r_1 r_2 R\right)}{\frac{r_1 R}{c} - \omega^2 (n_1^2 r_2 + n_2^2 r_1)}.$$

Per $c = 0$ risulta $I_2 = 0$,

» $c = \frac{\omega^2 n_1^4 + r_1^2 R^2}{\omega^2 n_2^2 r_1^2 R}$ » » $=$ massimo,

» $c = \infty$

$$I_2 = E \frac{n_1 n_2 \omega}{\sqrt{(r_1 r_2 R)^2 + \omega^2 (n_1^2 r_2 + n_2^2 r_1)^2}},$$

$$\operatorname{tg} \theta = - \frac{r_1 r_2 R}{\omega (n_1^2 r_2 + n_2^2 r_1)}.$$

La fase che assumerà in quest'ultimo caso i_2 sarà quella che competeva, per $c = 0$, a v, ma con un maggiore ritardo χ, rispetto ad ε.

Una costruzione grafica rende manifesta la variazione delle varie grandezze vettoriali, quando la capacità sulla quale il secondario è chiuso varii con continuità fra i limiti estremi.

Si formino gli angoli $\alpha = YOZ$ $\beta = YOZ'$ $\gamma = YOZ''$ (fig. 3) tali che

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{n_1^2\,\omega}{r_1 \mathrm{R}},\ \operatorname{tg}\beta = \left(\frac{n_1^2}{r_1} + \frac{n_2^2}{r_2}\right)\frac{\omega}{\mathrm{R}},\ \operatorname{tg}\gamma = r_2\,\omega c$$

e con centro in O e raggio $\frac{n_1 r_2}{n_2 r_1}$ E si costruisca l'arco di cerchio W W'.

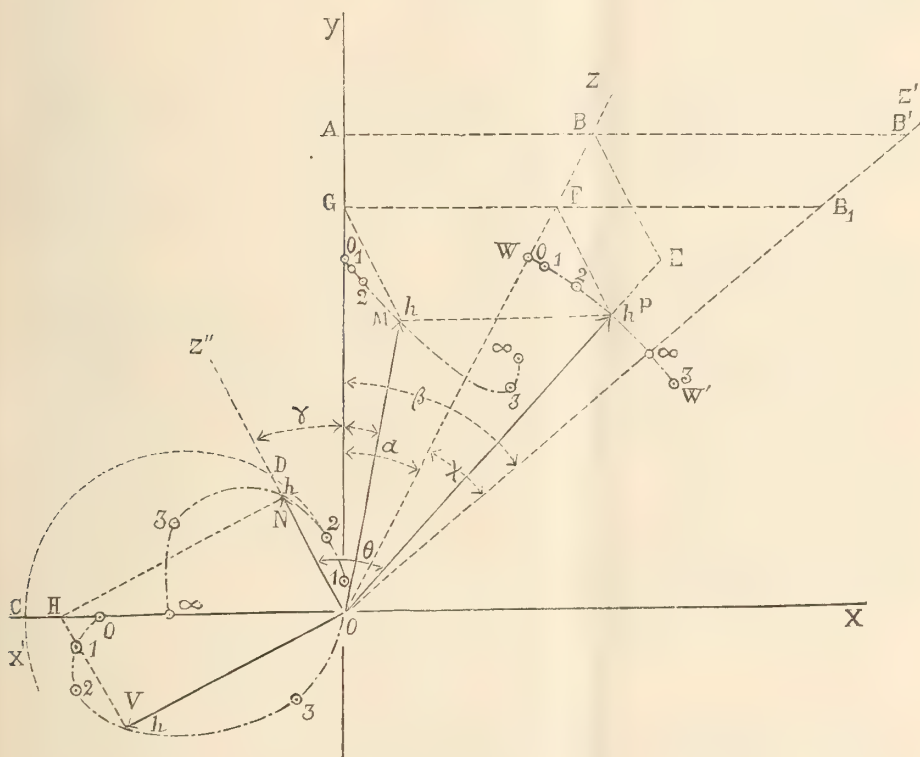



Fig. 3.

Per un punto qualsiasi A dell'asse delle y tiriamo la parallela all'asse delle x che incontri in B e B' le OZ ed OZ', e riportato sopra OX' il segmento OC = BB' costruiamo, su questo come diametro, una circonferenza che tagli in D la OZ''.

Tiriamo BE uguale, parallela ed opposta ad OD e sia P il punto dove OE taglia W W'. Conduciamo in fine PF, FG, GM, rispettivamente paralleli, il 1° e l'ultimo, ad OZ'' ed il 2° ad OX; e presi GM ed ON uguali a PF si completi il rettangolo ONHV, con NH parallela a DC.

È facile vedere che i segmenti:

$$OM\,,\,ON\,,\,OV\,,\,OP$$

indicano, colle loro lunghezze, rispettivamente le ampiezze dei vettori:

$$\frac{n_1 r_2}{n_2}\dot{i}_1\,,\;r_2\dot{i}_2\,,\;v\,,\;\frac{n_1 r_2}{n_2 r_1}\varepsilon$$

e cogli angoli formati fra loro le rispettive differenze di fase, e che inoltre si ha:

$$\chi = \beta - \alpha\,.$$

e poichè ON rappresenta $r_2 i_2$, ON rappresenterà, per la (2), v.

Ora, fissati i valori di tutte le grandezze *scalari*, esclusa la *capacità*, che entrano nelle equazioni e mantenendo costante la f. e. m., impressa al primario del trasformatore, varieranno, al variare della *capacità*, le ampiezze e fasi dei tre vettori: corrente primaria, corrente secondaria e differenza di potenziale ai serrafili del secondario.

Nella figura sono tracciati in tratti e punti i luoghi geometrici, al variare di c, e quindi di γ, degli estremi dei seguenti rappresentanti i vettori, e sono indicati cogli stessi numeri i punti corrispondenti.

È da notare che nella fig. 3, che è stata tracciata con elementi dell'ordine di grandezza di quelli degli apparecchi realmente impiegati, I_1 per $c = \infty$, risulta minore di I_1 per $c = 0$ od, in altre parole, a circuito secondario chiuso l'intensità nel primario riesce minore di quella a circuito aperto. Ciò è il contrario di quanto avviene nei trasformatori industriali, e si trova facilmente che si ha

$$I_{1,c=\infty} \lesseqgtr I_{1,c=0} \text{ secondo che } 2r_1 r_2 \gtreqless \left(\frac{n_1\omega}{R}\right)^2.$$

Sia dal calcolo, sia dalla costruzione grafica, risulta manifesto che variando la capacità da 0 ad ∞, ossia al prodursi della scarica, l'ampiezza della intensità nel secondario da 0 assume un valore rilevante, mentre la sua fase diviene quella che competeva, per $c = 0$ alla differenza di potenziale, con un certo ritardo χ.

Il mezzo impiegato per la eliminazione dell'arco trova qui la sua completa giustificazione, ma la presente analisi ne addita anche un altro, meno generale ma che talvolta può essere utile. Infatti nel caso che si abbia una sola scarica per ogni mezzo ciclo, si può agire sul ritardo χ in modo che ad un valore di v vicino al massimo sussegua un valore di i_2 vicino al minimo: basterà far χ poco differente da 90°.

In una prossima Nota saranno dati i risultati sperimentali raggiunti col dispositivo descritto.

Fisica. — *Sul modo di comportarsi del selenio rispetto alle correnti alternanti.* Nota di A. Pochettino e G. C. Trabacchi, presentata dal Corrispondente A. Sella.

Uno dei metodi più frequentemente usati per preparare delle cellule al selenio sensibili molto alla luce, è quello (¹) di disporre su di un pezzo isolante (vetro, lavagna, ecc.) un doppio filo metallico e su questo sistema fondere uno strato sottile di selenio, in modo da formare come una specie di ponte fra un filo e l'altro; si porta quindi il preparato ad una temperatura di circa 190° ove si lascia per un tempo sufficiente finchè la ben nota trasformazione del selenio sia compiuta. Si ottengono in tal modo delle cellule al selenio dotate di un buon effetto fotoelettrico (²), che può raggiungere fino il valore 0,4.

Se fuso lo strato di selenio sulla lavagna, per esempio, lo si lascia invece dapprima raffreddare, poi lo si porta in un bagno di piombo fuso e lo si lascia infine raffreddare con questo naturalmente fino alla temperatura ordinaria, si ottengono delle cellule al selenio il cui comportamento rispetto alla luce presenta delle anomalie abbastanza interessanti; per distinguere le une dalle altre, chiameremo cellule *di prima specie* le prime preparate nel solito modo, e cellule *di seconda specie* queste ultime.

Le esperienze da noi compiute, i cui risultati ci proponiamo di esporre nella presente Nota, hanno per scopo di studiare il comportamento della resistenza elettrica, sia al buio che alla luce delle cellule di ambedue le specie, quando queste vengano fatte attraversare da una corrente alternante di voltaggio variabile a piacere. La disposizione sperimentale adottata fu scelta, come risulta dalla qui annessa figura, onde consentire:

I. Di misurare con sufficiente esattezza delle resistenze che, per le cellule da noi studiate, oscillavano nelle varie condizioni e per i diversi preparati fra poche diecine e alcuni milioni di Ohm.

II. Di applicare ai serrafili della cellula per un tempo determinato una differenza di potenziale alternata variabile a piacere, però in modo noto, fra 0 e 100 Volta e subito dopo di misurare la resistenza della cellula sia al buio che alla luce.

Tale scopo venne raggiunto con una disposizione a ponte di Wheatstone della cellula C e di tre sistemi di cassette di resistenza C′RR′, tali che si

(¹) L. Amaduzzi, *Il selenio.* Bologna, 1904, pag. 46.

(²) Per effetto fotoelettrico intenderemo d'ora innanzi il quoziente fra la differenza della resistenza della cellula rispettivamente al buio e alla luce, e la resistenza al buio.

potevano misurare delle resistenze di C fino a 10,000 Ohm avendo in tutti e quattro i rami del ponte resistenze eguali; per resistenze superiori ai 10,000 Ohm si variavano i sistemi di resistenza R ed R′ uno rispetto all'altro, fino a raggiungere l'equilibrio nel ponte colla minima differenza possibile fra le resistenze dei varî rami; il galvanometro G da noi usato fu uno di quelli Siemens coi magneti a campana, astatizzato in modo che le perturbazioni magnetiche prodotte dai trams elettrici della città non riuscissero

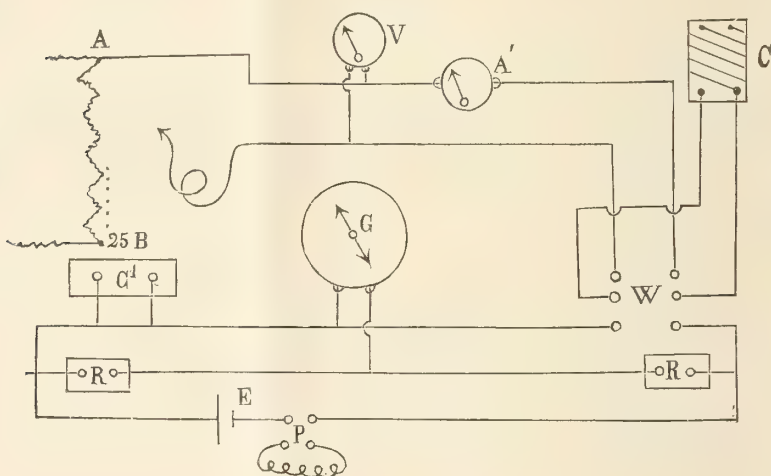



Fig. 1.

moleste; la sua resistenza è di 6000 Ohm circa, la sensibilità è di $2{,}10^{-10}$ Ampère.

Per lanciare nella cellula una corrente alternata di voltaggio variabile in modo noto si usò un commutatore W a bilancia, mediante il quale la cellula, dopo essere stata pel tempo voluto in comunicazione con la sorgente di corrente alternante, veniva rapidamente inserita nel ponte di Wheatstone; le variazioni del voltaggio applicato alla cellula si ottenevano spostando il contatto mobile S sul quadro di resistenza AB attraversato dalla corrente alternata stradale a 100 Volta (42 periodi al 1^s); un voltmetro V ed un amperometro A′ permettevano di misurare gli elementi della corrente attraversante la cellula al selenio. Un commutatore a quattro vie P consentiva di inserire nel primo momento di ogni determinazione una resistenza di 60,000 Ohm nel ramo LM del ponte, per permettere una prima approssimazione all'equilibrio senza sottoporre il galvanometro a correnti troppo intense. La cellula C veniva situata entro una cassetta di legno a coperchio e si

poteva illuminarla mediante la luce proveniente da un arco voltaico, regolabile a mano, posto a due metri di distanza e alimentato dalla corrente alternante stradale a 50 Volta; sul cammino dei raggi luminosi era posto, onde evitare delle perturbazioni termiche, un opportuno refrigerante ad acqua semplice.

Le nostre cellule vennero preparate tutte su lamine di lavagna delle dimensioni di cm. 2 × 3, attorno alle quali erano avvolte due spirali di filo di rame del diametro di mezzo millimetro; la distanza fra spira e spira variava fra 1 e 2 millimetri e il numero delle spire per ciascuna spirale era di sette. Scaldata la lamina di lavagna sopra una lastra di ferro, si faceva penetrare con una strisciolina di mica il selenio fuso fra le due spirali, in modo da ottenere uno strato il più possibilmente omogeneo. Per ottenere ora una cellula di *prima specie*, si metteva la cellula così preparata in una stufa ad olio di vasellina precedentemente portata a circa 200°, vi si lasciava per circa due o tre ore, quindi moderando convenientemente la fiamma a gas sotto la stufa, si lasciava raffreddare questa fino alla temperatura ordinaria lentamente in circa tre o quattro ore. Per ottenere invece quelle di *seconda specie*, si portava la cellula preparata nel modo descritto su di un foglio di amianto galleggiante in un bagno di piombo fuso colla parte ricoperta di selenio rivolta verso l'aria libera, e si lasciava poi raffreddare il bagno da sè fino alla temperatura ordinaria, il che avveniva in circa un'ora.

In tutto vennero esaminate 14 cellule delle quali quattro della *prima specie* (tre preparate da noi ed una costruita dal meccanico Müller-Uri di Braunschweig) e dieci della *seconda specie.*

Una prima differenza sostanziale di comportamento fra le due specie di cellule, si rileva subito nell'andamento della resistenza al buio a diversi intervalli di tempo dall'istante in cui vengono tolte dalla ricottura: mentre le cellule di *prima specie* presentano una resistenza determinata che in seguito si mantiene abbastanza costante, le cellule di *seconda specie*, senza che intervengano cause palesi di alterazione e senza che il loro aspetto esterno venga minimamente modificato, presentano dapprima una resistenza elevatissima che va man mano diminuendo notevolmente fino a raggiungere valori molto bassi; intanto il loro effetto fotoelettrico subisce anch'esso delle variazioni veramente rimarchevoli.

Per meglio far vedere queste variazioni *spontanee* di comportamento in queste cellule di *seconda specie*, riportiamo qui alcuni numeri raccolti in tabella:

Numero della cellula [1]	Resistenza [2] subito dopo la ricottura Ohm	Resistenza [2] dopo 5 giorni Ohm	Resistenza [2] dopo 30 giorni Ohm	Effetto fotoelettrico dopo la ricottura	Effetto fotoelettrico dopo circa 10 giorni	Effetto fotoelettrico dopo 30 giorni
1	7.565.000	715	333	0,3		— 0,04
2	6.700 000	540	345	0,8		— 0,01
3	100.000	—	195	0,3		— 0,06
4	616.000	—	23	0,6		0,00
5	200.000	595	89	0,4	inapprezzabile	— 0,03
6	3.100.000	40.000	1.450	0,6		— 0,10
7	205.000	5.580	45	0,4		— 0,09
8	807.000	2.900	48	0,6		— 0,02
9	450.000	5.010	23	0,6		— 0,05
10	324.000	5.140	260	0,4		— 0,10

Tutte queste cellule di *seconda specie* presentano dunque una enorme diminuzione di resistenza, diminuzione che nei primi cinque giorni si compie rapidamente, poi sempre più lentamente, fino a raggiungere in circa un mese uno stato quasi stazionario. In corrispondenza l'effetto fotoelettrico da un valore positivo, corrispondente cioè ad una diminuzione di resistenza sotto l'azione della luce, passa ad un valore nullo in circa 10 giorni e finalmente dopo un mese circa, diventa *spontaneamente negativo, corrispondente cioè ad un aumento di resistenza sotto la luce.* Oltre di questa inversione dell'effetto fotoelettrico, ci sembra interessante far rilevare il valore estremamente basso della resistenza finale di alcune di queste cellule di *seconda specie*, valore che, a quanto abbiamo potuto riscontrare nell'abbondante letteratura sull'argomento raccolta dall'Amaduzzi nel suo libro citato, non venne fin qui ancora osservata in cellule di queste dimensioni.

Passiamo ora a considerare l'effetto di una corrente alternante che attraversi una cellula al selenio: generalmente abbiamo potuto constatare che una corrente alternante modifica la resistenza al buio e l'effetto fotoelettrico di tutte le cellule, siano esse di prima o di seconda specie.

Riportiamo qui senz'altro le tabelle numeriche relative a quelle cellule che abbiamo più a lungo studiate, scegliendo alcune a caso delle numerose serie di osservazioni eseguite su ciascuna cellula. In prima colonna è riportato il numero distintivo della cellula, nella seconda la resistenza iniziale, nella terza il voltaggio della corrente alternante cui vennero sottoposte le cellule per 10 secondi, nella quarta la resistenza assunta dopo tale trattamento; finalmente nella quinta e nella sesta colonna sono riportati i valori

[1] Tutte queste cellule vennero preparate in giorni diversi.

[2] Queste resistenze si riferiscono alla cellula al buio.

dell'effetto fotoelettrico posseduto dalla cellula prima e dopo l'applicazione della corrente alternante:

Cellule di prima specie.

Numero	Resistenza iniziale Ohm	Voltaggio della corrente ∽ Volta	Resistenza finale Ohm	Effetto fotoelettrico	
				prima	dopo
M.U[1]	40.000	100	85.000	0,50	0,70
I	7.830	100	27.000	0,14	0,47
II	8.450	50	9.000	0,19	0,23
III	660	100	2.900	0,04	0,30

Cellule di seconda specie.

Numero	Resistenza iniziale Ohm	Voltaggio della corrente ∽ Volta	Resistenza finale Ohm	Effetto fotoelettrico prima	Effetto fotoelettrico dopo
2	345	100	13.300	— 0,01	0,30
3	195	100	46.000	— 0,06	0,50
5	89	100	23.000	— 0,03	0,40
6	1.450	110	5.740	— 0,10	0,10
7	44	100	3.500	— 0,09	0,19
8	48	100	17.270	— 0,02	0,60
9	22	100	12.000	— 0,04	0,50

Dall'ispezione di queste tabelle possiamo subito osservare:

I. Coll'applicazione per 10^s di una differenza di potenziale alternante di 100-110 Volta ai serrafili di una cellula al selenio, sia questa di prima o di seconda specie, la sua resistenza *aumenta*, in grado diverso da cellula a cellula, *in tutte però notevolmente.*

II. Nelle cellule di *prima specie* corrispondentemente a tale aumento di resistenza si ha *un aumento dell'effetto fotoelettrico.*

III. Nelle cellule di *seconda specie* l'effetto fotoelettrico *inizialmente negativo diventa*, dopo il passaggio della corrente alternante, *positivo*, cioè normale.

Dopo ripetute esperienze che ci diedero sempre gli stessi risultati, veniva naturale di ricercare: se quest'aumento di resistenza era stabile; se quest'aumento variava gradatamente al variare della differenza di potenziale applicata agli elettrodi della cellula; se esistesse per le cellule di seconda specie un voltaggio, diremo così, *critico*, al quale avvenisse l'inversione dell'effetto fotoelettrico; finalmente se qualunque fosse la resistenza (sempre inferiore, ben inteso, alla massima) posseduta in un dato istante da una cellula l'applicazione della corrente, ne aumentasse ancora la resistenza.

[1] Colle lettere M. U. è indicata la cellula costruita dal meccanico Müller-Uri.

Alla prima questione rispondono esaurientemente i seguenti esempî:

Cellule di prima specie.

Numero	Resistenza iniziale	Effetto fotoelettrico iniziale	Voltaggio della corrente ∞	Resistenza subito dopo corrente	Effetto fotoelettrico subito dopo corrente	Dopo 24 ore		Dopo una settimana	
						Resistenza	Effetto fotoelettrico	Resistenza	Effetto fotoelettrico
M. U.	40.000	0,50	100	85.000	0,70	84.000	0,60	41.000	0,52
I	7.830	0,14	100	27.000	0,47	17.000	0,35	7.850	0,15
III	660	0,04	100	2.900	0,30	2.010	0,20	700	0,05

Cellule di seconda specie.

3	223	— 0,07	100	30.500	0,45	208	— 0,05	219	— 0,05
6	1.550	— 0,10	110	5.740	0,10	1.970	— 0,03	1.540	— 0,09
8	48	— 0,02	100	17.200	0,60	50	— 0,01	21	— 0,01
9	22	— 0,04	100	12.000	0,50	20	— 0,04	51	— 0,04

Come si vede, in generale tutte le cellule indistintamente ritornano alle condizioni primitive, quelle di prima specie in circa una settimana, quelle di seconda specie in poco più di 36 ore.

Riguardo alla seconda, alla terza e alla quarta questione, le numerosissime esperienze da noi continuate per circa tre mesi sopra tutte le quattordici cellule fabbricate, permettono di rispondere con sicurezza affermativamente. Esaminiamo infatti alcune delle serie ottenute:

Cellule di prima specie (¹).

Voltaggio della corrente ∞	M. U.		I		III	
	Resistenza	Effetto fotoelettrico	Resistenza	Effetto fotoelettrico	Resistenza	Effetto fotoelettrico
0	40.000	0,50	7.830	0,14	660	0,04
10	47.000	0'55	13.900	0,19	—	—
20	—	—	18.800	0,27	1.030	0,10
30	69.000	0,60	20.000	0,40	2.000	0,20
40	—	—	—	—	—	—
50	77.000	0,64	24.000	0,45	2.600	0,25
60	85.000	0,66	—	—	—	—
70	—	0,67	23.500	0,44	2.680	0,27
80	—	—	26.000	0,46	2.700	0.28
90	—	—	—	—	—	—
100	85.000	0,70	27.000	0,47	2.900	0,30

(¹) La corrente alternante venne sempre applicata per 10 secondi.

Cellule di seconda specie.

Voltaggio	3		6		8		9	
	Resistenza	Effetto fotoelettrico	Resistenza	Effetto fotoelettrico	Resistenza	Effetto fotoelettrico	Resistenza	Effetto fotoelettrico
0	195	— 0,06	1.450	— 0,10	48	— 0,03	22	0,04
10	—	—	1.520	— 0,07	50	— 0,02	23.5	— 0,03
20	292	— 0,04	1.600	— 0,06	56	— 0,01	23.5	— 0,02
30	350	— 0,03	1.620	— 0,05	470	— 0,01	—	—
40	1.190	— 0,02	1.650	— 0,02	870	0	200	0
50	2.930	— 0,01	1.600	0	1.470	0,06	645	0,01
60	5.040	0,04	1.840	0,04	2.870	0,12	—	—
70	11.400	0,10	2.050	0,05	5.470	0,20	2.270	0,10
80	18.700	0,20	2.420	0,10	7.970	0,30	4.180	0,20
90	33.800	0,30	3.530	0,10	10.750	0,40	7.400	0,40
100	46.000	0,50	5 740	0,10	17 200	0,60	12.000	0,50

Rappresentando graficamente questi risultati, riportando sulle ascisse il voltaggio della corrente alternante applicata alla cellula e sulle ordinate i valori dell'effetto fotoelettrico corrispondente, otteniamo per le cellule di prima specie il seguente diagramma:

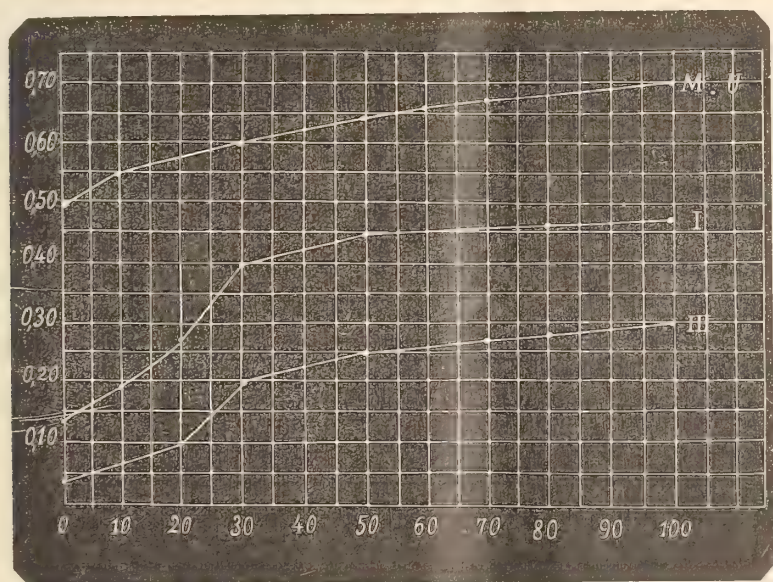



Fig. 2.

Come si vede nelle cellule I e III si ha dapprima un aumento piuttosto rapido di effetto fotoelettrico il quale poi tende quasi asintoticamente ad

un valore limite caratteristico per ogni cellula; la cellula del Müller-Uri che parte da una resistenza iniziale molto più alta e da un effetto fotoelettrico più marcato, si comporta subito come si comportano le cellule I e III da 30 Volta in su.

Per le cellule di seconda specie ecco il diagramma corrispondente (¹):

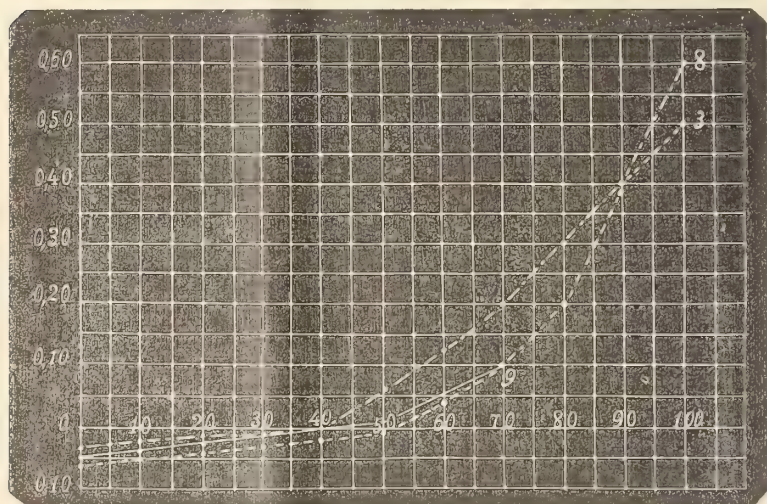



Fig. 3.

Da esso si vede benissimo che il voltaggio critico al quale l'effetto fotoelettrico si annulla, è fra i 40 e i 50 Volta, leggermente variabile da cellula a cellula; i numeri relativi alla cellula 6 non sono riportati in diagramma perchè troppo piccoli, anche per essa però l'andamento qualitativo del fenomeno è lo stesso e il voltaggio critico per essa e per tutte le altre cellule studiate s'aggira intorno ai 50 Volta.

Riassumendo quindi i risultati di queste ricerche, potremo concludere che tutte le cellule da noi esaminate presentano i seguenti fenomeni:

I. Tutte indistintamente, siano esse di prima o di seconda specie, quando vengono fatte attraversare da una corrente alternante di voltaggio successivamente crescente, aumentano di resistenza; quest'aumento di resistenza è temporaneo e la cellula ritorna allo stato primitivo in una settimana se è di prima specie, in un giorno o in un giorno e mezzo se di seconda specie.

II. Le cellule di seconda specie presentano inizialmente una resistenza molto elevata, che in un mese circa però si abbassa ad un valore marcatamente basso e pressochè costante; la trasformazione avviene spontaneamente senza che alcuna causa rilevabile intervenga.

(¹) La curva relativa alla cellula 9 non prosegue perchè si sovrappone a quella relativa alla cellula 3.

III. Corrispondentemente a questa diminuzione notevole di resistenza l'effetto fotoelettrico gradatamente diminuisce, s'annulla e finisce per diventare negativo, si ha quindi allora un accrescimento di resistenza della cellula sotto l'influenza della luce.

IV. Man mano che la resistenza sotto l'azione della corrente alternante cresce al crescere del voltaggio di questa, l'effetto fotoelettrico cambia: nelle cellule di prima specie cresce fino a tendere ad un valore asintotico diverso da cellula a cellula: per le cellule di seconda specie nelle quali l'effetto fotoelettrico è inizialmente negativo, si nota una tendenza di questo dapprima ad annullarsi poi a diventar positivo; l'aumento è continuo in ambedue i casi, ma estremamente variabile da cellula a cellula.

V. Col ritornare della resistenza al valore primitivo, anche l'effetto fotoelettrico ritorna all'ammontare iniziale spontaneamente e nello stesso intervallo di tempo.

Chimica. — *Sulla metilenpirocatechina e alcuni suoi derivati.* Nota di Efisio Mameli, presentata dal Socio E. Paternò.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sul potenziale elettrolitico di alcuni perossidi* [1]. Nota di Arrigo Mazzucchelli e Cesare Barbero, presentata dal Socio E. Paternò.

È noto che l'acqua ossigenata, sebbene sia una sostanza capace di esercitare in molti casi una energica azione ossidante, decomponendosi perfino, spontaneamente, con sviluppo di ossigeno libero, alle misure elettrometriche non mostra però un potenziale elettronegativo corrispondentemente elevato, ma esso è anzi inferiore a quello dell'ossigeno stesso. Il fenomeno, osservato per la prima volta dallo Smale e poi dall'Ihle, dall'Haber (Zeit. anorg. Ch., *18*, 1898, (40-44)), ecc., ha ricevuto in questi ultimi anni una spiegazione completa per opera dell'Haber prima (Z. f. Elektrochem., *7*, 1901, (444)) e poi del Bornemann (Z. anorg. Ch., *34*, 1903, (29-42)), i quali hanno mostrato che esso dipende dalla doppia capacità di reagire che possiede l'acqua ossigenata. Essa può comportarsi tanto come ossidante, trasformando, ad es., i sali ferrosi in ferrici, quanto come riducente, decomponendo ad es., gli acidi cromico e permanganico; quello che si misura elettricamente non è il processo ossidante, perchè ciò richiederebbe elettrodi capaci di sop-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico dell'Università di Roma.

portare un alto grado di soprasaturazione rispetto all'ossigeno, ma il processo riducente, che è quello che ha luogo con liberazione di ossigeno, gas che infatti si svolge in più o meno grande abbondanza al contatto di tutti gli elettrodi che possono adoperarsi per simili misure.

Peraltro, ciò che vale per l'acqua ossigenata non si può estendere senz'altro a tutti gli altri perossidi del suo tipo, che pure sono capaci di decomporsi sotto influenze catalitiche con sviluppo di ossigeno. Nel caso, ad es., dell'acido persolforico e dell'acido di Caro, le misure elettriche ci danno un potenziale fortemente ossidante, assai superiore a quello dell'O_2 libero (Haber [1]), Fredenhagen [2]), Scobai). La differenza fra i due casi dipende evidentemente dalla diversa velocità con cui in essi hanno luogo i due processi, ossidante e riducente; e poichè d'altra parte, per quanto si riferisce alle velocità di reazione, si hanno, in generale, come è noto, le più grandi differenze da composto a composto, così non ci è parso privo d'interesse l'esaminare come si comportano a questo proposito alcuni altri termini dell'interessante gruppo dei perossidi, che, per quanto sappiamo, non sono stati finora esaminati in questo senso da alcuno.

Si sa che nella nomenclatura chimica regna ancora una certa incertezza sul significato e l'uso della parola *perossidi*; ma noi, seguendo i concetti più moderni, comprendiamo sotto questo nome soltanto quelli che meglio mostrano la loro analogia coll'acqua ossigenata, o perossido di idrogeno, pel fatto che se ne possono preparare per via di doppia decomposizione e la riproducono facilmente per idrolisi. Abbiamo così studiato i perossidi di titanio, vanadio, molibdeno, tunsteno, uranio.

Il metodo sperimentale è stato quello sempre usato in simili casi. Si è cioè determinato col metodo di compensazione del Poggendorff, avendo per sorgente di elettricità un accumulatore, la forza elettromotrice di pile composte da elettrodi normali a mercurio combinati con elettrodi inattaccabili immersi nelle soluzioni dei vari perossidi. Come normale di F. E. M., si è adoperato un elemento al cadmio, e come apparecchio di riduzione a zero un elettrometro di Lippmann, del tipo a capillare ascendente, proposto dal Paschen, che è conveniente sotto ogni rapporto.

Dovunque era possibile, si sono esaminati i perossidi in soluzione acida, in soluzione alcalina, e come fluoroderivati, sapendosi che i fluoperossisali hanno spesso una posizione speciale per la loro, relativa. stabilità. Corrispondentemente all'acidità e alla diluizione delle soluzioni (perchè alcuni dei persali esaminati si sono mostrati poco solubili) abbiamo adoperato diversi elettrodi normali, cioè $Hg , Hg_2 SO_4$ in $H_2 SO_4 \frac{N}{1}$; $Hg , Hg Cl$ in $KCl \frac{N}{1}$,

(1) Zeit. f. Elektr., *7*, 1051.
(2) Z. f. anorg. Ch., *29*, 450.

Hg, Hg Cl in KCl $\frac{N}{10}$, per ridurre possibilmente le f. e. m. di contatto fra le diverse soluzioni. Trattandosi poi di dover prendere numerose misure, e a lungo, poichè spesso i potenziali variano non indifferentemente col tempo, abbiamo trovato conveniente la interposizione di un sifoncino con gelatina di agar, preparata colla soluzione dell'elettrodo normale, il quale riduce assai le possibilità d'inquinamento di quest'ultimo, sopratutto se si ha cura di stabilire le comunicazioni soltanto al momento delle misure. In tal modo, i valori assoluti dei potenziali possono essere affetti dall'errore di qualche centesimo di Volta, al più; del resto, noteremo volta per volta quale elettrodo normale fu usato.

Durante tutte le misure, il liquido era tenuto costantemente agitato da una corrente di gas inerte (CO^2); la temperatura della stanza di lavoro, abbastanza uniforme, variò solo da 15° a 20° nel corso delle esperienze, e non se ne tenne conto speciale. Come elettrodi, furono usate per lo più due lamine di platino lucido (superficie 35 × 63 mm. e 35 × 32 mm., rispettivamente) che concordavano abbastanza bene tra loro, mostrando così che la superficie adoperata era sufficientemente grande (con elettrodi troppo piccoli si hanno, come è noto, irregolarità). Dapprima si usava pure un elettrodo in platino platinato, che poi fu smesso perchè causava una troppo rapida decomposizione catalitica dei perossidi. Si adoperò poi spesso un elettrodo di oro (della superficie 52 × 13 mm.) in considerazione delle peculiarità osservate dall' Haber coll' H_2O_2; ma il suo comportamento si dimostrò abbastanza anomalo e irregolare.

È stato provato (Haber) che le cariche gassose, che non mancano mai sugli elettrodi metallici, e variano assai a seconda del trattamento di questi, hanno una influenza non indifferente sulle misure con H_2O_2. Affinchè questa fosse almeno sempre nello stesso senso, si usava di arroventare gli elettrodi all'aria prima di immergerli nella soluzione, dove poi rimanevano indisturbati durante tutte le misure.

Dove si potè, si partì sempre da soluzioni titolate di persali puri, preparati secondo le prescrizioni dei vari autori, e controllati per lo più per analisi, o almeno con titolazioni ossidimetriche al permanganato; solo alcune soluzioni acide furono preparate per aggiunta diretta di H_2O_2, secondo che noteremo caso per caso. Sempre poi ci si assicurò, con titolazioni eseguite di tanto in tanto, che la inevitabile decomposizione catalitica del liquido di misura (un centinaio di cm^3), non fosse progredita oltre il 10 o 20 % durante le determinazioni.

Riportiamo in forma di tabelle i risultati ottenuti, cui faremo poi seguire alcune considerazioni. I valori, secondo la proposta di Nernst, sono riferiti all'elettrodo a idrogeno posto = O, essendo questa la base adoperata nei più recenti studi sull'H_2O_2.

Solfato di titanio + H_2O_2.

Una gr. mol. di TiO_2 in 10 litri di $H_2SO_4 \frac{N}{1}$. Le quantità di H_2O_2 aggiunte sono espresse dal rapporto $\frac{TiO_3}{TiO_2}$, sapendosi che l'acqua ossigenata converte quantitativamente il biossido di titanio in perossido (Piccini, Gazz. chim. *13*, (60)). La F. E. M. fu misurata adoperando l'elettrodo Hg, Hg_2SO_4, $H_2SO_4 \frac{N}{1}$. Se ne riportano i valori medi; fra gli estremi si avevano oscillazioni sino a 0,03 Volta.

$\frac{TiO_3}{TiO_2}$	$\frac{9,5}{90,5}$	$\frac{12,7}{87,3}$	$\frac{17,1}{82,9}$	$\frac{44,0}{56,0}$	$\frac{48,3}{51,7}$	$\frac{98,0}{2,0}$
Pt lucido	— 0,839	— 0,830	— 0,849	— 0,835	— 0,831	— 0,855
Pt platinato	— 0,812	— 0,825	— 0,831	— 0,828	— 0,813	— 0,837

Fluoperossititanato ammonico [1]. TiO_2Fl_2, 3 Am Fl.

Una gr. mol. in 20 litri; la F. E. M. fu misurata coll'elettrodo Hg, Hg Cl, KCl $\frac{N}{10}$.

	Elettrodo Pt grande	Elettrodo Pt piccolo	Oro
Dopo 1 ora	— 0,635	— 0,635	— 0,641
» 2 »	— 0,641	— 0,619	— 0,669
» 4 »	— 0,617	— 0,614	— 0,657

Fluotitanato ammonico + H_2O_2.

Una gr. mol. in 20 litri; la quantità di H_2O_2 aggiunta è espressa dal rapporto $\frac{TiO_2Fl_2}{TiFl_4}$, (v. oltre); la F.E.M. fu misurata coll'elettrodo al KCl $\frac{N}{10}$. Anche qua, per brevità, si riportano solo i valori medi: fra i singoli valori si hanno divergenze di 0,01 a 0,02 Volta.

$\frac{TiO_2Fl_2}{TiFl_4}$	$\frac{18}{82}$	$\frac{50}{50}$	$\frac{88}{12}$ [2]
Elettrodo Pt grande	— 0,585	— 0,562	— 0,570
» Pt piccolo	— 0,582	— 0,560	— 0,572
Oro	— 0,517	— 0.544	— 0,591

[1] Piccini, Gazz. chimica, *14*, (39).

[2] Il primo e l'ultimo miscuglio furon preparati per aggiunte successive di H_2O_2 a una stessa soluzione di fluotitanato: il secondo $\left(\frac{TiO_2Fl_2}{TiFl_4} = \frac{50}{50}\right)$ fu preparato con solu-

Pervanadato ammonico. $Am\,Vd\,O_4$ [1].

Una gr. mol. in 20 litri; la F. E. M. fu misurata rispetto all'elettrodo al KCl $\frac{N}{10}$. Riportiamo alcuni dei valori osservati.

	Elettrodo Pt grande	Elettrodo Pt piccolo	Oro
Dopo 1 ora	— 0,786	— 0,784	— 0,625
" 4 "	— 0,778	— 0,766	— 0,619
" 10 "	— 0,771	— 0,758	— 0,621

Acido molibdosolforico $+ H_2O_2$.

Una gr. mol. di MoO_3 in 10 litri di $H_2SO_4 \frac{N}{1}$, che contenevano una quantità equivalente di H_2O_2. La F. E. M. fu misurata rispetto all'elettrodo Hg, Hg_2SO_4, $H_2SO_4 \frac{N}{1}$.

	Elettrodo Pt grande	Elettrodo Pt piccolo	Oro
Dopo 1 ora	— 1,015	— 1,015	— 1,034
" 5 "	— 1,006	— 1,023	— 1,040
" 8 "	— 1,025	— 1,008	— 1,057

Permolibdato ammonico $3(Am_2O), 5MoO_3, 2MoO_4 + 6H_2O$ [2].

La soluzione fu fatta $\frac{N}{5}$ rispetto all'ossigeno attivo titolabile al permanganato; la F. E. M. fu determinata mediante l'elettrodo $Hg, HgCl, KCl \frac{N}{1}$.

	Elettrodo Pt grande	Elettrodo Pt piccolo	Oro
Dopo 1 ora	— 0,841	— 0,832	— 0,852
" 5 "	— 0,832	— 0,841	— 0,832
" 10 "	— 0,827	— 0,827	— 0,824

Fluoperossimolibdato potassico $MoO_3Fl_2, 2KFl + H_2O$ [3].

Una gr. mol. in 15 litri. La F. E. M. fu determinata coll'elettrodo $Hg, HgCl, KCl \frac{N}{10}$.

---

zione nuova. Queste misure mostrano la poca attendibilità dei valori dell'elettrodo di oro, il cui potenziale, dapprima assai meno ossidante di quello del platino, col soggiornare a lungo nella soluzione giunse perfino a superarlo: l'oro, cioè, costituisce elettrodi che si mettono solo lentamente in equilibrio col liquido circostante.

[1] Scheurer, Z. anorg. Ch., *16*, (294).

[2] Muthmann e Nagel, Z. anorg. Ch., *17*, (77).

[3] Piccini, Z. anorg. Ch., *1*, (152).

	Elettrodo Pt grande	Elettrodo Pt piccolo	Oro
Dopo 1 ora	— 0,933	— 0,933	— 0,897
" 3 "	— 0,909	— 0,909	— 0,868
" 15 "	— 0,881	— 0,881	— 0,850

Fluoperossimolibdato in presenza di fluossimolibdato potassico normale.

Miscuglio a volumi uguali della soluzione precedente con altra, contenente in 15 litri una gr. molecola di $Mo\,O_2\,Fl_2$, $2KFl + H_2O$.

	Elettrodo Pt grande	Elettrodo Pt piccolo	Oro
Dopo $^1/_2$ ora	— 0,920	— 0,920	— 0,841
" 4 "	— 0,889	— 0,889	— 0,835
" 6 "	— 0,872	— 0,872	— 0,830

Pertunstato sodico $Na_2\,W_2\,O_9 + 6H_2O$ (1).

Soluzione $\frac{N}{5}$ rispetto all'ossigeno attivo. La F. E. M., fu determinata coll'elettrodo al KCl $\frac{N}{1}$.

	Elettrodo Pt grande	Elettrodo Pt piccolo	Oro
Dopo 1 ora	— 0,746	— 0,729	— 0,699
" 3 "	— 0,733	— 0,736	— 0,687
" 7 "	— 0,733	— 0,730	— 0,699

Acido pertunstico.

Un gr. equivalente (rispetto all'ossigeno attivo) di pertunstato sodico in 10 litri di $H_2\,SO_4\,\frac{N}{1}$. La F. E. M. fu misurata coll'elettrodo Hg, Hg_2SO_4, $H_2\,SO_4\,\frac{N}{1}$.

	Elettrodo Pt grande	Elettrodo Pt piccolo	Oro
Dopo 1 ora	— 0,891	— 0,894	— 0,970
" 4 "	— 0,881	— 0,886	— 0,952
" 15 "	— 0,865	— 0,865	— 0,947

Fluoperossitunstato potassico $WO_3\,Fl_2$, $2KFl + H_2O$ (2).

Una gr. mol. in 15 litri acqua. La F. E. M. fu misurata coll'elettrodo Hg, Hg Cl, KCl $\frac{N}{10}$.

	Elettrodo Pt grande	Elettrodo Pt piccolo	Oro
Dopo 1 ora	— 0,787	— 0,779	— 0,824
" 6 "	— 0,763	— 0,761	— 0,813
" 12 "	— 0,751	— 0,746	— 0,797

(1) Pissarjewski, Z. anorg. Ch., *24*, (112).
(2) Piccini, Z. anorg. Ch., *2*, (22).

Acido peruranico.

Una gr. molecola di UO_3 in 20 litri di $H_2SO_4 \frac{N}{1}$ in presenza dell'H_2O_2 necessario a formare UO_4. La F. E. M. fu misurata coll'elettrodo ad $H_2SO_4 \frac{N}{1}$.

	Elettrodo Pt grande	Elettrodo Pt piccolo	Oro
Dopo 1 ora	— 0,788	— 0,788	— 0,902
» 3 »	— 0,793	— 0,793	— 0,893
» 15 »	— 0,802	— 0,802	— 0,893

Perunanato ammonico.

Questo sale fu preparato secondo le prescrizioni del Fairley [1], ma il sale aranciato così ottenuto era solo scarsamente solubile nell'acqua. Inoltre la soluzione relativa, che era appena $\frac{0,37}{10}$ N rispetto all'ossigeno attivo, conteneva i vari componenti in una proporzione non molto diversa da quella voluta dalla formula Am_2UO_9 [2]. Ne fu misurata la F. E. M. mediante l'elettrodo al KCl $\frac{N}{10}$.

	Elettrodo Pt grande	Elettrodo Pt piccolo	Oro
Dopo 1 ora	— 0,557	— 0,540	— 0,529
» 3 »	— 0,540	— 0,534	— 0,509
» 15 »	— 0,501	— 0,501	— 0,427

Acqua ossigenata $\frac{N}{10}$ in $H_2SO_4 \frac{N}{1}$.

La F. E. M. fu misurata coll'elettrodo Hg, Hg_2SO_4, $H_2SO_4 \frac{N}{1}$.

	Elettrodo Pt grande	Elettr. Pt piccolo	Elettr. platinato	Oro
Dopo 1 ora	— 0,809	— 0,805	— 0,827	— 0,818
» 10 »	— 0,805	— 0,809	— 0,813	— 0,813

Acqua ossigenata $\frac{N}{10}$ in KCl $\frac{N}{10}$.

L'acqua ossigenata usata era *Perhydrol Merck*; la F. E. M. fu misurata coll'elettrodo al KCl $\frac{N}{10}$.

	Elettrodo Pt grande	Elettrodo Pt piccolo	Oro
Dopo 15′	— 0,642	— 0,642	— 0,692
» 2 ore	— 0,646	— 0,646	— 0,678

[1] Fairley, Jour. Ch. Soc., *1*, 1877, (135).
[2] Cfr. Mazzucchelli e Barbero, Rend. Soc. Chim. Roma, 24 giugno 1906.

Acqua ossigenata $\frac{N}{5}$ in $NH_3 \frac{N}{10}$.

Il titolo dell' H_2O_2 si riferisce solo ai primi momenti, perchè a contatto degli elettrodi si decomponeva interamente nello spazio di 2 a 3 ore. La soluzione era inoltre $\frac{N}{10}$ rispetto al KCl; si usò l'elettrodo al KCl $\frac{N}{10}$.

	Elettrodo Pt grande	Elettrodo Pt piccolo	Oro
Dopo 10′	— 0,236	— 0,236	— 0,222
» 40′	— 0,222	— 0,222	— 0,211
» 1h,30′	— 0,228	— 0,228	— 0,215

Acqua ossigenata $\frac{N}{5}$ in carbonato ammonico $\frac{N}{10}$.

Stesse osservazioni; la soluzione era $\frac{N}{10}$ rispetto al KCl.

	Elettrodo Pt grande	Elettrodo Pt piccolo	Oro
Dopo 5′	— 0,380	— 0,393	— 0,464
» 10′	— 0,403	— 0,403	— 0,452
» 15′	— 0,413	— 0,408	— 0,467 .

In una seconda Nota discuteremo brevemente i risultati numerici qui riportati.

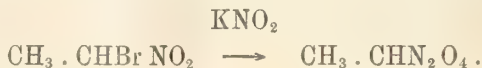
Chimica. — *Su un nuovo metodo di preparazione dei cosidetti dinitroidrocarburi primarî* (1). Nota di Giacomo Ponzio, presentata dal Socio E. Paternò.

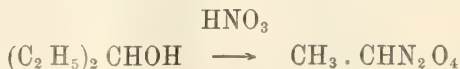
I.

Parte teorica.

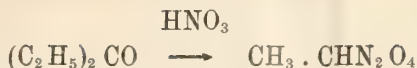
I metodi di preparazione finora conosciuti dei cosidetti *dinitroidrocarburi primarî* $R . CHN_2O_4$ consistono:

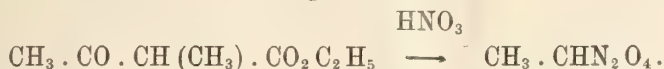
1.° Nell'azione del nitrito potassico sui monobromonitroidrocarburi, per es.:

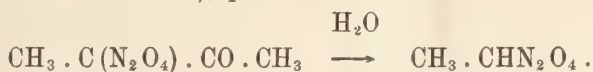
$$CH_3 . CHBr NO_2 \xrightarrow{KNO_2} CH_3 . CHN_2O_4 .$$

2.° Nell'azione dell'acido nitrico sugli alcooli secondarî, p. es.:

$$(C_2H_5)_2 CHOH \xrightarrow{HNO_3} CH_3 . CHN_2O_4$$

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Torino.

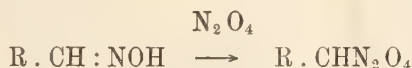
sui chetoni, p. es.:

$$(C_2H_5)_2CO \xrightarrow{HNO_3} CH_3 . CHN_2O_4$$

e sugli eteri monoalchilacetacetici, p. es.:

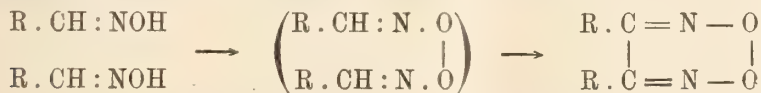
$$CH_3 . CO . CH(CH_3) . CO_2C_2H_5 \xrightarrow{HNO_3} CH_3 . CHN_2O_4 .$$

3.° Nell'azione dell'acqua (o meglio degli idrati alcalini) sugli acildinitroidrocarburi (i quali a loro volta si ottengono dagli isonitrosochetoni per azione del tetrossido di azoto), p. es.:

$$CH_3 . C(N_2O_4) . CO . CH_3 \xrightarrow{H_2O} CH_3 . CHN_2O_4 .$$

Queste reazioni servono però soltanto per preparare i dinitroidrocarburi della serie alifatica, salvo l'ultima, colla quale potrei ottenere, con un procedimento assai lungo (1), anche il fenildinitrometano $C_6H_5 . CHN_2O_4$, che è l'unico dinitroidrocarburo primario solido conosciuto.

Espongo ora un metodo molto semplice e conveniente col quale si possono ottenere dinitroidrocarburi primarî contenenti un radicale aromatico anche complesso e che sarebbe difficile od impossibile di preparare colle reazioni sopracitate. Esso consiste nell'azione del tetrossido di azoto sulle aldossime in soluzione eterea:

$$R . CH : NOH \xrightarrow{N_2O_4} R . CHN_2O_4$$

e col suo impiego ho già potuto ottenere: dalla benzaldossima il fenildinitrometano $C_6H_5 . CHN_2O_4$; dalla p-toluilaldossima il p-tolildinitrometano $CH_3 . C_6H_4 . CHN_2O_4$; dall'anisaldossina l'anisildinitrometano $CH_3O . C_6H_4 . CHN_2O_4$ e dalla piperonaldossima il piperonildinitrometano $CH_2O_2 . C_6H_3 . CHN_2O_4$.

I risultati delle esperienze che mi hanno condotto alla nuova reazione di cui sopra, mi permettono inoltre di rettificare quanto si trova riferito nella maggior parte dei trattati di chimica organica riguardo all'azione del tetrossido di azoto sulle aldossime aromatiche. Si ammette infatti generalmente, che si formino i perossidi delle diossime, passandosi, come prodotto intermedio pei perossidi delle aldossime (2):

$$\begin{matrix} R . CH : NOH \\ R . CH : NOH \end{matrix} \longrightarrow \left(\begin{matrix} R . CH : N . O \\ \qquad\qquad | \\ R . CH : N . O \end{matrix}\right) \longrightarrow \begin{matrix} R . C = N - O \\ | \qquad\quad | \\ R . C = N - O \end{matrix}$$

(1) Gazz. chim. *31*, II, 133 (1901).

(2) Per es. nel *Roscoe-Schorlemmmer's Lehrbuch der Chemie, VII Band, von I. W. Brühl*, a pag. 1269 è detto: « come Beckmann e Scholl trovarono, le aldossime si trasformano per azione del tetrossido di azoto nei perossidi delle diossime »; e nel suo

ed anzi questa reazione è data come un metodo generale di preparazione dei perossidi delle diossime degli α-dichetoni.

Invece la formazione di questi perossidi che Scholl (¹) credette di poter dedurre da esperienze fatte da Beckmann (²) colla sola benzaldossima (e coll'impiego dell'anidride nitrosa, anzichè del tetrossido di azoto) e che fu poi, senza fondamento alcuno, estesa a tutte le aldossime (per quanto queste non siano mai state studiate e manchino quindi esperienze in proposito) *non è che una reazione secondaria la quale ha luogo soltanto in alcuni casi.*

Ed in realtà, delle aldossime che finora ho studiato, danno il perossido della diossima corrispondente, e solo in piccola quantità, la benzaldossima e la p-toluilaldossima; l'anisaldossima ne dà appena una traccia, mentre la piperonaldossima non ne dà affatto: *tutte, per contro, trattate con tetrossido di azoto in soluzione eterea, danno il dinitroidrocarburo primario corrispondente.*

Inoltre, se invece di far agire sulla benzaldossima e sulla p-toluilaldossima una sola molecola di tetrossido, se ne fanno agire due, si formano esclusivamente fenildinitrometano e p-tolildinitrometano e non risulta traccia di perossido.

Per ottenere i cosidetti dinitroidrocarburi primarî col mio metodo conviene operare nel seguente modo: si scioglie l'aldossima (una molecola) in etere anidro e si tratta con una mol. di tetrossido di azoto (due mol. nel caso della benzal- e della p-toluilaldossima). Il liquido si colora prima in bruno, poi in verde e tosto si inizia lo sviluppo di un gas incoloro (protossido di azoto?). La reazione si modera all'inizio raffreddando in ghiaccio, poi prosegue regolare alla temperatura ordinaria. Dopo circa un'ora, cioè quando la soluzione ha assunto un colore giallognolo, la si lava con poca acqua, indi la si agita con una soluzione di idrato sodico al 5 %. Il liquido alcalino, che contiene disciolto allo stato di sale sodico il dinitroidrocarburo, si lava ancora con etere, poi lo si priva di questo mediante una corrente di aria, quindi lo si raffredda in ghiaccio e lo si acidifica con acido solforico al 10 %. Il dinitroidrocarburo si separa così senz'altro solido e quasi puro, e rappresenta il 70-75 % dell'aldossima impiegata.

Riguardo alla costituzione dei composti $R.CHN_2O_4$, che comunemente son detti *dinitroidrocarburi primarî*, ho già in una Nota precedente (³)

---

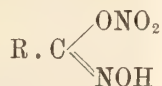
libro *Heterocyklische Verbindungen* E. Wedekind dice, a pag. 415: « le aldossime (2 mol.) sono trasformate dal tetrossido di azoto in perossidi di diossime, passando come prodotti intermedî pei perossidi delle aldossime stesse ».

(¹) Berichte, *22,* 1588 (1889).

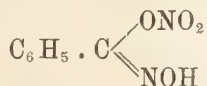
(²) Berichte, *23,* 3496 (1890).

(³) Gazz. chim. *33,* I, 412 (1903).

esposte le ragioni per le quali ritengo si debbano considerare come *acidi nitroidrossamici*:

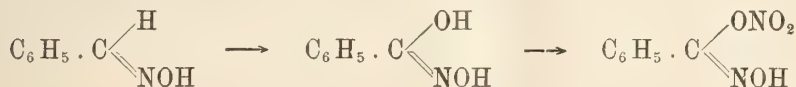
$$R.C\begin{cases}ONO_2\\NOH\end{cases}$$

e ciò perchè essi contengono: un solo nitrogruppo, un solo atomo di azoto legato direttamente al carbonio, un solo atomo di ossigeno unito direttamente al carbonio, ed un gruppo ossimico. Ed attualmente posso aggiungere: il colore perfettamente bianco dei derivati contenenti un radicale aromatico che finora non erano stati ottenuti.

Il cosidetto fenildinitrometano $C_6H_5.CHN_2O_4$ sarebbe quindi acido benzonitroidrossamico:

$$C_6H_5.C\begin{cases}ONO_2\\NOH\end{cases}$$

e la sua formazione dalla benzaldossima si potrebbe spiegare ammettendo che il tetrossido di azoto agisca su questa sostituendo l'atomo di idrogeno direttamente legato al carbonio col gruppo $O.NO_2$:

$$C_6H_5.C\begin{cases}H\\NOH\end{cases} \longrightarrow C_6H_5.C\begin{cases}ONO_2\\NOH\end{cases}$$

ovvero trasformandola prima in acido benzidrossamico:

$$C_6H_5.C\begin{cases}H\\NOH\end{cases} \longrightarrow C_6H_5.C\begin{cases}OH\\NOH\end{cases} \longrightarrow C_6H_5.C\begin{cases}ONO_2\\NOH\end{cases}$$

il quale fu effettivamente riscontrato da Bamberger (1) fra i prodotti di ossidazione della benzaldossima col reattivo di Caro.

Mi riservo però di tornare su questo argomento non appena avrò finito alcune esperienze che ho in corso sul comportamento dei derivati della benzaldossima verso il tetrossido di azoto.

(1) Berichte *33*, 1781 (1900) e *34*, 2033 (1901).

Chimica. — *Contributo allo studio dell'isomorfismo fra selenio e tellurio* (1). Nota dei dott.i GIOVANNI PELLINI e GIOVANNI VIO, presentata dal Corrispondente R. NASINI.

Un altro punto controverso della questione dell'isomorfismo fra selenio e tellurio (2) è quella che riguarda i due elementi allo stato metallico cristallino.

Il selenio esiste in più modificazioni allotropiche, che secondo l'estesissimo studio del Saunders (3) sono:

1. Il selenio liquido che si distingue in tre varietà: selenio vetroso, selenio amorfo e selenio colloidale.

2. Il selenio cristallino rosso che si distingue in due varietà entrambe monocline (4).

3. Il selenio cristallino grigio o metallico appartenente al sistema esagonale. Alcuni autori (5) ammettono anche che esistano due varietà di cui una esagonale romboedrica, l'altra rombica, e che lo rassomiglia alla forma rombica dello zolfo.

Benchè il Saunders (6) neghi l'esistenza di queste due varietà, pure ne abbiamo una conferma nel fatto trovato dal Ringer (7) che i cristalli misti di selenio e zolfo della serie monoclina contenenti da 0-27 atomi per cento di selenio, formantesi dai miscugli fusi, si trasformano in cristalli misti rombici ad una temperatura compresa fra 95,5° e ± 75°, e che i cristalli misti (Se e S) ottenuti alla ordinaria temperatura e contenenti 0 — ± 10 atomi per cento di selenio appartengono alla serie rombica.

Sul tellurio abbiamo pure degli studî i quali ci dimostrano che esiste in diverse forme allotropiche (8):

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova diretto dal prof. Nasini.

(2) Vedi le due precedenti note di G. Pellini sullo stesso argomento. Questi Rendiconti, 1° sem., 1906, pag. 629 e 711.

(3) Journal of physical Chemistry, vol. IV, 423 (1900).

(4) Muthmann, Zeit. für Kryst., *17*. 336.

(5) Fröbel, An. Ph. Chem. Pogg., *49*. 590 (1840) e Fabre, Ann. Ch. Ph. (6), *10*. 472 (1887).

(6) Loc. cit.

(7) Zeit. für anorg. Chemie, *32*. 183 (1902).

(8) Moissan, *Traité de Chemie minérale*, I, pag. 502.

1. Tellurio cristallino. Appartiene al sistema esagonale: esiste secondo Beljankine ([1]) in diverse modificazioni.
2. Tellurio amorfo.
3. Tellurio colloidale.

Muthmann ([2]) ritiene che il tellurio cristallino e la modificazione metallica del selenio (esagonale) sono fra loro isomorfi per la notevole concordanza nei valori angolari dei cristalli, ed a conferma dell'isomorfismo dei due elementi cita l'analisi del Foullon ([3]) che trovò nel tellurio cristallino di Faczebaja il 5,8 % di selenio, e l'analisi di Dana e Wells ([4]) che trovarono nel tellurio grigio-nero dell'Honduras il 70,69 % di tellurio ed il 29,31 % di selenio. Questo minerale assai puro, e denominato « selentellurio » presenta la sfaldatura secondo il prisma a 60°, cosicchè verosimilmente appartiene al sistema esagonale. Il Muthmann ([5]) ritiene che il tellurio e selenio in natura si trovino come miscuglio isomorfo: così i cristalli di Faczebaja concordano nell'abito coi cristalli di selenio da lui osservati, e, come questi, si mostrano mancanti della base, che qualche volta si rinviene nei cristalli di tellurio.

A queste affermazioni del Muthmann il Retgers ([6]) muove una forte critica. In primo luogo egli fa osservare che notoriamente quasi tutti gli elementi cristallizzano regolari od esagonali, e si riscontrano spesso le forme di romboedro prossime al cubo, ossia del rapporto $1:\sqrt{\frac{3}{2}}$; perciò non è lecito affermare che tellurio e selenio sono per la loro forma cristallina isomorfi, perchè lo dovrebbero pure essere con molti altri elementi, come: osmiridio, zinco, arsenico, antimonio e bismuto, che per una somma di carattere chimici e fisici non si possono ritenere isomorfi col tellurio. In secondo luogo egli afferma ([7]) che anche il rinvenimento in natura di cristalli di tellurio contenenti selenio non è una prova sufficiente di isomorfismo. I minerali contengono in generale delle inclusioni. L'analisi dei cristalli di Faczebaja dimostra come questi contengano, oltre al tellurio e selenio, anche il 12,4 % di pirite di ferro, e 1,1 % di quarzo. Perchè dunque si deve ritenere che silice e pirite siano mescolate meccanicamente, e solo tellurio e selenio formino miscuglio isomorfo? La ragione non varrebbe nel caso del minerale dell'Honduras, che si dimostrò purissimo all'analisi; pur tuttavia quando un minerale non è trasparente, come è il caso dei cristalli tellurio-selenio, è assai arrischiata

([1]) Bulletin. Soc. Ch. 465 (1902).
([2]) Loc. cit. pag. 356.
([3]) Jahrb. Mineral, 1885, I, 371.
([4]) Sill. Am. I. [3] *40*. 78; Chem. Centr. 1890, 2, 264.
([5]) Zeit. für phys. Chemie, *8*. 396 (1890).
([6]) Zeit. für phys. Chemie, *9*. 400 (1891).
([7]) Loc. cit., pag. 402.

l'affermazione che si tratti di un miscuglio meccanico o di un miscuglio isomorfo. L'unico saggio che può decidere della questione è la prova di corrosione con gli acidi, la quale dice che generalmente i minerali non trasparenti sono straordinariamente inomogenei. Che se si rinvenisse in natura dello zolfo trasparente, bruno, contenente tellurio, come si è rinvenuto dello zolfo trasparente bruno contenente selenio, si avrebbe una prova decisa dell'unione intima degli elementi come miscela isomorfa, e non come inclusione meccanica, e si avrebbe con ciò un esempio soddisfacente di miscuglio isomorfo fra tellurio e zolfo [1].

Infine il Retgers [2] a maggior sostegno della sua tesi ha dimostrato come lo zolfo e tellurio sciolti nel ioduro di metilene, cristallizzano separati sotto il campo del microscopio. La prova col selenio non si puo fare a causa della colorazione scura di entrambi. Questa prova del Retgers non ha alcun valore, perchè tanto il Muthmann [3] come il Gutbier [4] hanno dimostrato che il tellurio si combina con lo iodio del ioduro di metilene.

Per ciò che riguarda la discussione fra il Muthmann ed il Retgers, noi riteniamo con quest'ultimo che la sola forma cristallina non è indizio sufficiente di isomorfia fra tellurio e selenio, data la tendenza degli elementi a cristallizzare nelle forme di maggior simmetria, cosicchè il riscontrarsi spesso di forme romboedriche e di romboedri prossimi al cubo è più una proprietà indipendente degli elementi, che non la conseguenza di analogie morfologiche.

Un buon appoggio a sostegno dell'isomorfismo lo avrebbe il Muthmann nei minerali di tellurio, ma senza altre prove, fra le quali quella rilevata dal Retgers, l'affermazione del Muthmann non ha valore probativo.

Le ricerche sperimentali riferite in questa Nota tendono appunto a stabilire se selenio e tellurio formano miscuglio isomorfo od isodimorfo, oppure danno luogo ad una combinazione chimica. Il metodo da noi scelto per questo scopo è quello di seguire l'andamento della curva di solidificazione dei due elementi, metodo che si è mostrato assai opportuno per mettere in evidenza le relazioni esistenti fra le miscele binarie in genere.

Un esempio assai bello noi l'abbiamo già nel lavoro del Ringer [5] sopra i cristalli misti di selenio e zolfo, che mette in evidenza tutte le diverse relazioni isomorfogene esistenti fra i due elementi e già riscontrate per altra via.

È inutile far osservare come la dimostrazione anche della più completa isomorfia degli elementi tellurio e selenio non avrebbe un valore molto grande, se non fosse appoggiata dalla isomorfia assai probabile nelle forme ossigenate:

(1) Retgers, Zeit. für anorg. Chemie, *12*. 105.
(2) Zeit. phys. Chemie, *12*. 593.
(3) Zeit. anorg. Chemie, *10*. 218.
(4) Zeit. anorg. Chemie, *32*. 42.
(5) Zeit. anorg. Chemie, *32*. 183

il selenio e lo zolfo che sono completamente isomorfi nelle forme ossigenate, non lo sono che in grado assai minore come elementi in causa della polimorfia: pur tuttavia in una questione così complessa come quella del tellurio, abbiamo ritenuto opportuno di mettere in evidenza qualsiasi relazione che contribuisca alla risoluzione dell'arduo problema.

Parte sperimentale.

Il tellurio ed il selenio di cui ci siamo serviti nelle nostre determinazioni vennero purificati con tutta cura. Il tellurio puro del commercio venne trasformato in nitrato basico, da questo si ottenne il tellurio per precipitazione con anidride solforosa. Il precipitato ben lavato ed asciugato venne fuso in corrente d'idrogeno, e poi distillato tre volte nel vuoto.

Il selenio venne ricavato da dell'acido selenico preparato secondo il metodo di Thomsen (1), per trattamento con acido cloridrico e precipitazione con anidride solforosa. Il precipitato venne di nuovo sciolto in acido nitrico, ripresa la soluzione con acido cloridrico, concentrato e separato il selenio con anidrida solforosa. Poi venne fuso in corrente di idrogeno e distillato tre volte nel vuoto.

L'apparecchio per determinare i punti di solidificazione dei varî miscugli, consisteva in una provetta in vetro poco fusibile, entro cui si metteva il miscuglio, avente nel centro il termometro, protetto dalla lega da una piccola guaina di vetro sottile: lo spazio fra la guaina ed il termometro era riempito da platino finamente diviso. La provetta era poi racchiusa in un'altra più vasta, per modo da costituire un bagno ad aria, ed il tutto era immerso in un vasto crogiuolo di ferro pieno di sabbia. L'irradiazione calorifica di tutto il sistema veniva protetta da un largo manicotto di terra refrattaria.

La quantità delle miscele metalliche adoperate era tale da coprire abbondantemente il bulbo del termometro. L'ossidazione dei metalli veniva impedita per mezzo di una lentissima corrente di anidride carbonica.

In principio abbiamo tentato di procedere alla determinazione dei punti di fusione: si riscaldava lentamente il crogiuolo di ferro, e si seguiva l'andamento del termometro immerso nella lega di pari passo all'andamento di un altro termometro immerso nel bagno di sabbia, per garantirci del regolare aumento della temperatura. Questo metodo però non ci ha portato ad alcun risultato: non abbiamo mai ottenuto alcun arresto di temperatura, o solo dei rallentamenti assai indecisi.

Invece buoni risultati ci vennero forniti dalla determinazione della temperatura di solidificazione. I varî miscugli vennero fusi nel bagno descritto,

(1) Berichte chem. Gesell., *2*. 598 (1869).

e tenuti due o tre ore a circa 100 gradi più in su del loro supposto punto iniziale di solidificazione; poi si lasciò diminuire la temperatura lentissimamente, mantenendo soltanto accesa sotto il bagno una piccola fiamma. Poichè i decrescimento di temperatura del bagno è sempre rimasto regolare e costante in tutte le determinazioni, le variazioni segnate dal termometro immerso nelle leghe corrispondono realmente a cambiamenti avvenuti nelle leghe stesse all'atto della solidificazione, e sono per le varie leghe esattamente confrontabili. Questo metodo non si presta che per leghe contenenti quantità atomiche di tellurio superiori al 20 %: queste leghe nella solidificazione assumono subito una forma cristallina decisa.

Invece per le leghe a tenore atomico di tellurio inferiore al 20 %, e per il selenio solo si adottò un altro metodo, poichè la massa rimane pastosa lungo tempo durante il raffreddamento, e non si hanno perciò indicazioni termometriche decise.

Il selenio o le leghe venivano fatte aderire in una certa quantità al bulbo del termometro: poi il termometro con la sostanza aderente veniva immerso in un bagno d'aria alla temperatura di 125 gradi per una giornata intera, per garanzia che la massa avesse assunto la struttura cristallina. Allora il termometro si immergeva in una provetta di vetro sottile, e questa in un bagno a temperatura costante, e di una ventina di gradi superiore al possibile punto finale di fusione delle leghe, e si leggeva il termometro notando il principio e la fine della fusione.

In tutte le determinazioni le letture termometriche venivano fatte ogni mezzo minuto.

Ci siamo serviti di un termometro che segna fino a 540°, in vetro di Jena, riempito di anidride carbonica, con scala divisa di cinque in cinque gradi, ma tale da permettere di determinare con sufficiente esattezza l'intervallo di un grado. La scala venne controllata determinando il punto 100°, il punto 218° (temperatura di ebollizione della naftalina), ed il punto 445° (temperatura di ebollizione dello zolfo). Inoltre, dopo ogni operazione veniva controllato il punto 100°.

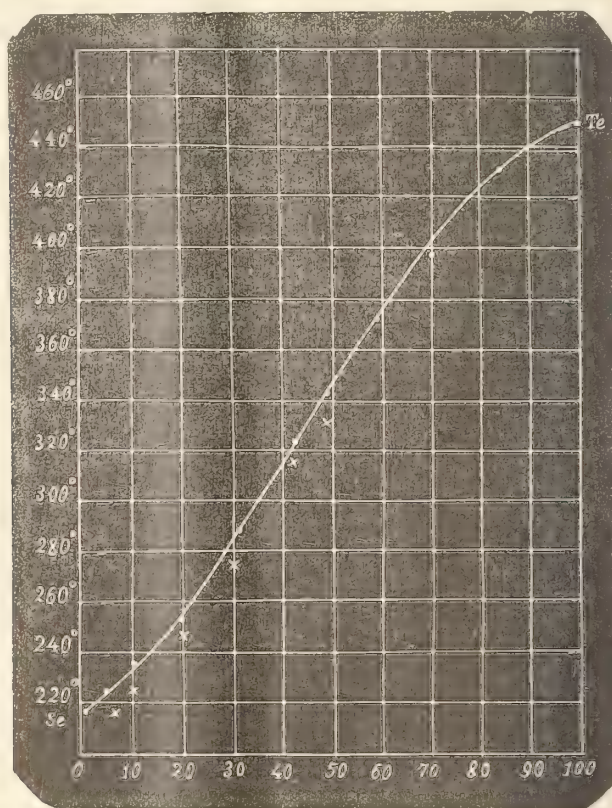
I diversi miscugli venivano stabiliti con quantità esattamente pesate di tellurio e selenio in polvere; si mescolava ben bene e poi si fondeva: dopo la determinazione il miscuglio veniva di nuovo polverizzato e mescolato prima di procedere ad un'altra operazione. Dopo l'ultima determinazione la composizione della lega veniva controllata dall'analisi.

Nella seguente tabella sono raccolti i risultati:

Percentuali atomiche in tellurio nel miscuglio	Principio della fusione	Media	Fine della fusione	Media
0	217°	217°	219°	219°
5	1ª esp. 218,5°	219°	225,7°	225,4°
—	2ª » 218°		224,1°	
—	3ª » 220,5°		226,5°	
10	1ª » 225°	224°	238,4°	236,9°
—	2ª » 223.2°		237,2°	
—	3ª » 224°		235,0°	
	Fine della solidificazione	Media	Principio della solidificazione	Media
20	1ª esp. —	—	258,4°	255,7°
—	2ª » 247°	247°	253°	
30	1ª » 277°	277,2°	288°	287,2°
—	2ª » 277°		287°	
—	3ª » 280°		287°	
—	4ª » 275°		287°	
42	1ª » 316° ?	316° ?	323°	323°
—	2ª » —	—	323°	
49	1ª » —	—	353° ?	
—	2ª » 331° ?	331° ?	343,7°	343,4°
—	3ª » —	—	343°	
60	1ª » —	—	372,3°	372,3°
—	2ª » —	—	372,2°	
70	1ª » —	—	397,5°	399°
—	2ª » —	—	399,5°	
—	3ª » —	—	400°	
84	1ª » —	—	432,5°	432,9°
—	2ª » —	—	434,9°	
—	3ª » —	—	431,9°	
—	4ª — —	—	432,5°	
100	—	—	450°	450°

Dai dati esposti nella tabella risulta come sia ben netto il principio della solidificazione, mentre non si hanno che pochi dati ed assai incerti per stabilire la fine della solidificazione. Si noti che tutti i miscugli metallici osservati, ma specialmente quelli ricchi in tellurio, hanno grandissima tendenza a presentare il fenomeno della soprafusione, che non fu possibile impedire altro che in pochissimi casi. Generalmente l'andamento del termometro era regolare durante il raffreddamento della fase liquida, e poi il termometro

risaliva di uno o due gradi, rimaneva costante per circa due minuti, e poi tornava a discendere regolarmente. È certo che la tendenza alla soprafusione è stato un ostacolo forte alla determinazione della temperatura finale di solificazione.

Anche seguendo il fenomeno di raffreddamento della massa fusa immergendola in un bagno costante, e scegliendo opportunamente le temperature

del bagno, non si è avuto nessun criterio sicuro per stabilire i dati della fine della solidificazione. Rappresentando graficamente i risultati, si ottiene una curva la quale concorda col primo tipo di Roozeboom [1].

Questa curva si scosta dal tipo ideale poichè è dapprima concava verso l'asse della x, e poi convessa.

I punti di solidificazione di tutti i miscugli giacciono fra i punti di solidificazione dei due componenti. L'analisi della parte di fondo e della parte superiore dei singoli miscugli solidificati, ci dimostrò che la parte di fondo è

[1] Zeit. für phys. Chemie, *30.* 385 (1899).

più ricca in tellurio, cioè del componente che ha la più alta temperatura di fusione, mentre che la superiore è più ricca in selenio, cioè di quel componente la cui aggiunta abbassa la temperatura di solidificazione.

Perciò le mescolanze fuse di selenio e tellurio si solidificano dando luogo ad una serie continua di cristalli misti della stessa specie.

La curva di solidificazione dimostra che il selenio ed il tellurio sono isomorfi, ed i cristalli di miscela come quelli dei componenti appartengono al tipo esagonale-romboedrico. È perciò assai probabile che i minerali di Faczebaja e dell'Honduras costituiscano dei miscugli isomorfi.

Fisiologia. — *L'azione dei gaz compressi sulla vita dei microorganismi e sui fermenti* [1]. Nota del dott. CARLO FOÀ, presentata dal Socio A. MOSSO.

Secondo le esperienze di P. Bert, v. Schrötter, A. Mosso, l'ossigeno e l'acido carbonico compressi esercitano sul protoplasma vivente un'azione perturbatrice che si esplica tanto sull'organismo intero, quanto su parti di esso isolate. Paul Bert aveva notato che sottoponendo un cane all'azione dell'ossigeno compresso a parecchie atmosfere, esso moriva in preda a forti convulsioni, per un'azione del gaz compresso sui centri nervosi, mentre tutti i fenomeni ossidativi che sarebbe stato lecito prevedere aumentati, diminuivano invece. Diminuivano infatti il consumo di ossigeno, la produzione di acido carbonico e di urea, la distruzione del glucosio del sangue e la temperatura dell'animale.

L'ossigeno compresso, secondo le esperienze di P. Bert agisce funestamente sulle uova e sugli embrioni di rana, sulle crisalidi di mosca, sulla germinazione dei semi e sui germi della putrefazione. L'ossigeno non sarebbe capace di penetrare a fondo nei tessuti o nei liquidi, perciò la sua azione è tanto più intensa quanto minore è lo spessore e quanto maggiore è la superficie del tessuto su cui agisce. Perciò sottoponendo all'azione dell'ossigeno compresso un campione di sangue messo in tubo stretto e profondo, la putrefazione è bensì impedita, ma avviene poi non appena cessi l'azione del gaz. Essa invece non ha luogo neppure quando cessi l'azione del gas, se il sangue era posto in un matraccio a fondo largo e in uno strato sottile.

Tessuti animali freschi sottoposti all'azione dell'ossigeno compresso consumano maggiori quantità di ossigeno fino a che questo non sia compresso al di là di 3 atmosfere, ma la putrefazione per queste pressioni ha luogo ancora.

Se la pressione è maggiore la putrefazione è impedita e vengono aboliti il consumo di ossigeno e la produzione di acido carbonico da parte del tes-

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisiologia di Torino, diretto dal prof. A. Mosso.

suto (muscoli). L'ossigeno compresso impedisce la coagulazione del latte se agisce sopra una vasta superficie, e se vien compresso a 15 atmosfere abolisce l'azione fermentativa del lievito di birra, e del *micoderma aceti*. Non ha invece alcuna azione nociva sulla diastasi, sulla pepsina, sull'invertina, sull'emulsina, sul veleno dello scorpione, sul vaccino e sulle tossine della morva e del carbonchio.

Da questa importante serie di ricerche del Bert si puo trarre la conclusione che l'ossigeno compresso al disopra di 4 atmosfere ha un'azione nociva non solo sugli organismi superiori, ma anche sulla vita dei bacterî, e sull'attività di alcuni fermenti, mentre la maggior parte di questi resiste all'azione dell'ossigeno compresso.

Le esperienze mie sono in massima una ripetizione di quelle di Paul Bert, ma ebbero per iscopo di indagare se anche altri gaz compressi agiscono come l'ossigeno, se non vi potessero essere artifizî tali da permettere ai microorganismi di vivere pur sotto l'azione dell'ossigeno compresso, e infine se agendo su di essi con pressioni non eccessive si potesse riuscire a paralizzare la vita del bacterio senza abolirla, così da poter meglio studiare la ragione per la quale i fermenti o le tossine da essi secreti perdono la loro attività.

Cercai di risolvere quest'ultimo problema facendo agire i varî gaz compressi sia direttamente sui microorganismi viventi, sia sul loro succo spremuto col torchio di Buchner, o sulla soluzione delle loro tossine, e queste esperienze condussero, come si vedrà, alla conclusione che anche il fermento glicolitico del lievito resiste all'azione dell'ossigeno compresso come gli altri fermenti, purchè esso sia già liberato dalla cellula del *saccaromycaes* quando l'ossigeno agisce, mentre la fermentazione è abolita se l'azione dell'ossigeno compresso si esplica sulle cellule di lievito, che paralizzate nel loro ricambio non sono più capaci di elaborare il fermento.

Studiai adunque l'azione dell'ossigeno, dell'idrogeno e dell'acido carbonico compressi a 2, 3, 4 e 5 atmosfere, e come microorganismi ne scelsi alcuni (aerobii) sporigeni e privi di spore: il *bacillus subtilis*, il *saccaromycaes invertens* (Bertarelli), la *sarcina aurantiaca*, il *bacillus tiphi*, il *saccaromycaes cerevisiae*, e

Ricercai: 1° se si sviluppassero culture in agar o in brodo, sottoposte subito dopo la semina all'azione dei varî gaz compressi;

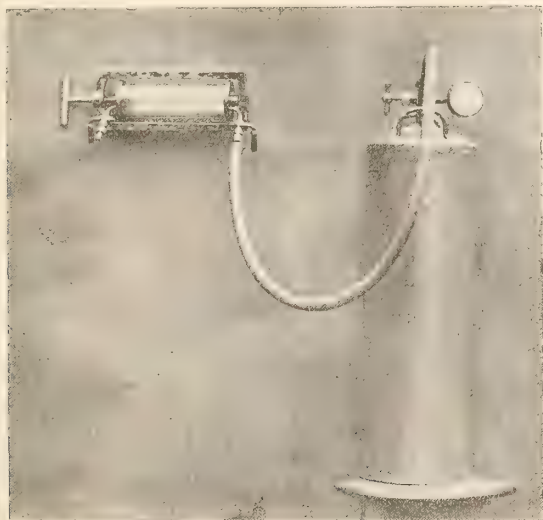
2° se culture già sviluppate e sottoposte ai varî gaz perdessero o no la facoltà di venir trapiantate con successo;

3° se culture che non si fossero sviluppate per l'azione dei gaz potessero svilupparsi poi riportate nell'aria comune;

4° se il fermento del lievito, e la tossina del tifo perdessero o no la loro attività, facendo agire i gaz sui microorganismi, oppure sui fermenti stessi già prima isolati.

Le provette o i tubi di fermentazioni venivano posti in un cilindro di

vetro a pareti spesse chiuso da un robusto telaio metallico, capace di resistere a parecchie atmosfere di pressione (fig. 1); e il gaz passava nel cilindro da un bidone che lo conteneva compresso a parecchie atmosfere.

Il cilindro di vetro, dopo che vi era stato compresso il gaz, veniva messo in una stufa D'Arsonval regolata alla temperatura costante di 38°. Per la

fermentazione glicolitica operai ad una temperatura di 28°. Riassumerò ora brevemente i

Resultati delle esperienze.

Ricerche sull'ossigeno compresso. — L'ossigeno compresso a 2 atmosfere permette lo sviluppo di tutti i microorganismi sopra ricordati, e non ha azione nociva sulle culture già sviluppate. A 3 atmosfere di pressione le culture sono meno rigogliose. A 4 atmosfere le culture non si sviluppano affatto, però si sviluppano non appena cessi l'azione dell'ossigeno e vengano riportate nell'aria a pressione atmosferica. Culture già sviluppate sottoposte ad una pressione di 4 atmosfere d'ossigeno, possono venir trapiantate con successo alla pressione atmosferica. La fermentazione del glucosio per opera del *saccaromycaes cerevisiae* è impedita se la pressione agisce sovra una sospensione del microorganismo nella soluzione di glucosio; procede invece attivissima se si opera col succo cellulare spremuto con il torchio di Buchner a 300 atmosfere di pressione. La tossina del tifo sottoposta a 4 atmosfere di pressione di ossigeno uccide la cavia per iniezione entoperitoneale come la tossina di una comune coltura in brodo filtrata su candela.

Ricerche con l'idrogeno compresso. — I resultati di queste esperienze si possono riassumere in poche parole: l'idrogeno anche se compresso a 5

atmosfere non disturba affatto lo sviluppo dei microorganismi, come non diminuisce per nulla l'attività del fermento glicolitico e della tossina del tifo.

È da notare che l'idrogeno veniva compresso nel cilindro senza prima estrarre l'aria che in questo era contenuta, cosicchè i microorganismi si trovavano sempre in un'atmosfera in cui la tensione parziale dell'ossigeno non veniva diminuita.

Ricerche sull'anidride carbonica compressa. — Per brevità non ripeterò partitamente i risultati di queste esperienze. Essi non furono differenti da quelli ottenuti per l'ossigeno compresso, e l'anidride carbonica sviluppò la sua azione nociva a cominciare dalla pressione di 4 atmosfere.

Culture che non si erano sviluppate nell'acido carbonico compresso a 4 atmosfere, si sviluppano non appena sono portate nell'aria alla pressione ordinaria. La tossina del tifo non è per nulla alterata dall'acido carbonico compresso. La fermentazione alcoolica è invece completamente arrestata, sia che il gaz compresso agisca sopra le cellule di lievito, sia che essa agisca sul succo spremuto col torchio di Buchner. Vedremo come si debba interpretare questa differenza nell'azione dell'ossigeno e dell'acido carbonico. L'azione nociva dell'acido carbonico compresso non si prolunga quando è cessata l'azione diretta del gaz.

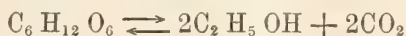
Infatti le culture dei bacteri e la fermentazione alcoolica prendono sviluppo rigoglioso non appena cessi l'azione dell'acido carbonico compresso. L'azione di questo gaz, alla pressione di 4 atmosfere, è dunque soltanto paralizzante, e questo è provato pure dal fatto che culture già sviluppate sottoposte all'azione del CO_2 compresso possono venir trapiantate con successo.

Dall'insieme di questo primo gruppo di esperienze si possono trarre le seguenti conclusioni:

L'idrogeno compresso a 4 atmosfere in presenza di ossigeno alla tensione parziale normale non esercita alcuna azione nociva sulla vita dei microorganismi, nè sulle attività dei fermenti e delle tossine. L'ossigeno e l'acido carbonico hanno invece a quella pressione un'azione paralizzante sullo sviluppo dei microorganismi. Perchè la loro azione si eserciti è necessario che la superficie su cui agiscono sia grande relativamente alla massa, perciò per tali esperienze sono più adatte le culture su agar solidificato che non quelle su brodo, a meno che il brodo sia steso in piccolo spessore sopra una vasta superficie. Anche il Bert aveva notato che l'azione nociva dell'ossigeno compresso sulla putrefazione e sulla coagulazione del latte, si esplicava tanto più intensamente quanto più vasta era la superficie su cui il gaz agiva. Nelle mie esperienze non spingevo mai la pressione al di là di 4-5 atmosfere, e questo faceva sì che la vita dei bacteri non venisse soppressa, ma soltanto paralizzata, mentre il Bert aveva trovato che ad una pressione di 15 atmosfere i microorganismi vengono uccisi. Vedemmo come l'ossigeno compresso arresti la fermentazione alcoolica soltanto se agisce sulle cellule di lievito integre,

mentre non ha azione sull'attività fermentativa del succo cellulare spremuto col torchio di Buchner, e già dicemmo che questo avviene perchè essendo paralizzato il metabolismo della cellula, essa non elebora più il fermento, sul quale invece l'ossigeno compresso non agisce direttamente.

L'acido carbonico compresso a 4 atmosfere, a differenza dell'ossigeno, arresta la fermentazione alcoolica sia che esso agisca sulle cellule di lievito, sia che esso agisca sul succo cellulare spremuto. In questo caso noi dobbiamo considerare che l'acido carbonico è uno dei prodotti della fermentazione stessa, ed è noto che i prodotti di una reazione enzimatica esercitano un'azione rallentatrice sulla reazione stessa. Così nell'equazione di equilibrio che rappresenta la fermentazione alcoolica dello zucchero:

$$C_6 H_{12} O_6 \rightleftharpoons 2C_2 H_5 OH + 2CO_2$$

se aumentiamo di molto la concentrazione (pressione parziale) dell'anidride carbonica, impediremo per la legge delle masse che lo zucchero si scinda. Lo stesso avverrebbe se si aumentasse di tanto la concentrazione dell'alcool, di quanto si aumenta quella dell'acido carbonico comprimendolo a 4 atmosfere.

Eccettuato dunque questo caso speciale dell'acido carbonico in rapporto con la fermentazione alcoolica, possiamo dire che l'ossigeno e l'anidride carbonica compressi a 4 atmosfere non hanno un'azione nociva sui fermenti e sulle tossine, e che possono paralizzarne l'azione nel caso soltanto che arrestino il metabolismo di quelle cellule che secernono il fermento stesso.

Recentemente il dott. Tarozzi [1] in alcune sue interessanti ricerche sulla biologia dei bacteri anaerobi, veniva alla conclusione che la condizione necessaria allo sviluppo di questi germi non è già l'assenza assoluta dell'ossigeno atmosferico nell'atmosfera in cui essi sono posti a svilupparsi, quanto lo stato di riduzione del mezzo nutrizio.

Il Tarozzi riuscì infatti a coltivare aerobicamente sui mezzi comuni bacteri anaeorobi, purchè nel substrato nutrizio fossero avvenuti energici processi di riduzione. Così se all'agar o al brodo della cultura era stato aggiunto un pezzetto sterile di un organo fresco, oppure del glucosio che agisce riducendo le sostanze ossidate del substrato, i bacteri anaerobici vi si potevano sviluppare anche in presenza di aria. L'ossigeno atmosferico non impedisce dunque di per sè lo sviluppo dei bacteri anaerobici, ma lo impedisce solo in in qnanto non permette che avvengano nel subitrato nutrizio quei processi di riduzione che sono necessari alla vita del bacterio e che esso da solo non

[1] Tarozzi, *Osservazioni sulla cultura aerobica dei germi anaerobici*. Atti della R. Acc. dei Fisiocritici in Siena, XVII 1905, pag. 105; *Osservazioni sulla natura dei fenomeni che determinano la esigenza anaerobica nelle culture dei germi anaerobici*, loc. cit., pag. 225.

è capace di produrre. Nè è a credere che la sostanza riducente aggiunta al mezzo nutrizio consumi l'ossigeno atmosferico impedendogli così di danneggiare il microorganismo anaeorobio; infatti, la semplice aggiunta di glucosio all'agar o al brodo pur esercitando un forte potere riduttore che si manifesta con la decolorazione del bleu di metilene, non basta a permettere lo sviluppo del bacterio. Occorre sterilizzare il brodo glucosato a due atmosfere di pressione di vapore, perchè la riduzione operata dal glucosio sul mezzo nutrizio sia tale da permettere lo sviluppo degli anaerobi. Col tempo questi brodi glucosati e ridotti divengono essi pure inadatti allo sviluppo dei bacteri anaerobi perchè lentamente si riossidano le sostanze che erano state ridotte. G. Grixoni [1] confermò in massima, le interessanti ricerche del Tarozzi. Questi trovò che il mezzo più adatto allo sviluppo aerobico degli anaerobi era quello costituito da un brodo di recente preparato con l'aggiunta di 6 goccie di carbonato sodico al 10 % ogni 5 ccm. di brodo, e di glucosio nelle proporzioni del 2 %. Un tal brodo deve essere sterilizzato nel vapor d'acqua a due atmosfere.

Pensando che i bacteri anaerobici si trovassero, rispetto all'ossigeno alla pressione atmosferica, presso a poco nelle stesse condizioni degli aerobici rispetto all'ossigeno compresso, volli ricercare se non fosse possibile lo sviluppo di bacteri aerobici nell'ossigeno compresso quando il substrato fosse stato energicamente ridotto col metodo di Tarozzi.

Questa previsione fu completamente confermata dall'esperienza. In tubi di brodo alcalinizzato, glucosato e ridotto è infatti possibile un rigoglioso sviluppo dei microorganismi più sopra ricordati, anche sotto l'azione dell'ossigeno compresso a 4-5 atmosfere. Soltanto debbo notare per quel che riguarda la *sarcina aurantiaca*, che essa pur sviluppandosi rigogliosamente perdeva il suo colore aranciato e diveniva di un giallo chiarissimo. Lo sviluppo di colture così eseguite e sottoposte all'azione dell'acido carbonico compresso riuscì invece negativa come quelle eseguite sui mezzi nutrizii consueti.

Dobbiamo dunque ammettere che l'acido carbonico compresso agisca danneggiando direttamente le cellule microbiche come agisce funestamente sulle funzioni del protoplasma in generale, mentre invece l'ossigeno se ha esso pure un'azione dannosa sull'organismo degli animali superiori e sullo sviluppo delle larve di alcuni animali inferiori, non agisce direttamente sulla vita del bacterio se non in quanto gli modifica il mezzo nutrizio. Se questo viene convenientemente ridotto, il bacterio non soffre punto l'azione dell'ossigeno compresso.

[1] G. Grixoni, *Sulla biologia degli anaerobi.* Giorn. Med. R. Esercito. Luglio 1905.

Biologia. — *Sulla produzione di cumarine fermentative nello sviluppo di taluni ifomiceti* [1]. Nota preliminare di B. Gosio, presentata dal Socio R. Pirotta.

In uno studio sulla biologia dei penicilli verdi [2] ho già dimostrato che questi ifomiceti sono capaci di trasformare le *catene aperte* degli idrati di carbonio in *catene chiuse*, con formazione di prodotti fenolici più o meno complessi. Di questi prodotti potei isolarne e purificarne uno, che, alla combustione, dimostrò corrispondere alla formula grezza $C^9 H^{10} O^3$. Esso è sopratutto caratteristico per la marcatissima tinta bleu, che fornisce al saggio del cloruro ferrico. Tale tinta man mano si modifica in contatto dell'ossigeno atmosferico e finisce con degenerare in macchie verdi-giallastre, che ripristinano il colore primitivo per un trattamento alcoolico. Tinte rosso-violacee permanenti possono invece ottenersi quando si faccia assorbire il composto ferrico dalla porcellana porosa. Degna di nota è altresì la formazione di una fluorescina al saggio della resorcina, $H^2 SO^4$ e potassa.

Estendendo le ricerche a molte altre muffe e basandomi anche sulla pura reazione del percloruro, potei convincermi, che la proprietà di trasformare la serie grassa in serie aromatica è abbastanza diffusa, fino a costituire quasi una regola del ricambio ifomicetico: infatti non solo vi rispondono i penicilli, ma anche gli aspergilli.

L'*Asperg. glaucus*, il *novus*, il *flavescens*, il *varians* ed altri vi obbediscono in maggiore o minor grado. Un fenomeno però, che mi sembra ricolmo d'interesse scientifico è quello della progressiva complessità della molecola aromatica, quale può avverarsi per singole specie o varietà di muffe, come anche per alcune fasi vegetative di una stessa muffa.

O che si tratti di condensazioni molecolari, o di nuovi assetti, o di introduzione di nuovi gruppi, il fatto è, che, seguendo sistematicamente lo sviluppo colturale, si hanno le prove di nuovi indirizzi fermentativi, in cui l'OH fenolico man mano si modifica nella sua posizione e non di rado perde financo la proprietà di reagire col sale ferrico. Nè ciò sta sempre e solo in rapporto colla neutralizzazione degli acidi fenolici mercè ammoniache fermentative, per cui i solventi (etere, cloroformio) non riescono ad estrarre i prodotti salini: infatti la reazione spesso manca, ancorchè si esaurisca il liquido colturale in presenza di acidi fissi.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio batteriologico della Sanità pubblica.
(2) Rivista d'Igiene e Sanità pubblica, anno VII, n. 21 e 22.

Studiando i caratteri fisici dei terreni di cultura, e sopratutto fissandomi sulle sue modifiche di colorito in rapporto al progresso dell'alcalinità, potei ricuperare dati molto importanti circa la natura delle sostanze che vengono a costituirsi lungo il processo fermentativo. Nelle ricerche mi servii in generale del liquido Raulin: saggi acidimetrici ripetuti anche a brevi intervalli dimostrano che, coll'avanzare dello sviluppo, i vari ifomiceti riescono non soltanto a neutralizzare tutta l'acidità fissa, ma talora, come già descrissi pel *penicillium glaucum*, si arriva ad un forte tasso d'alcali libero. Si è precisamente in coincidenza del predominio dell'alcali, che intervengono le più profonde modifiche di colore, sia nella superficie inferiore (asporigena) del micelio, sia nel substrato nutrizio, che esso ricopre. Le tinte che fin'ora potei constatare variano dal viola al rosso ciliegio, dal verde al bleu sporco fino al brunastro: in varî casi osservai anche una decisa fluorescenza, come in molte culture di penicillo glauco e di aspergillo glauco. L'etere asporta ben poco di simili pigmenti neoprodotti, e ad ogni modo con un po' d'acqua di lavaggio lo si spoglia d'ogni traccia eventuale, che vi fosse passata.

Se si tratta il liquido con un acido qualsiasi (*anche coll'acido carbonico*) il colore tipico scompare o si modifica a fondo; in generale si ha il passaggio al giallo carico. L'etere allora asporta del tutto il nuovo pigmento ottenuto e lo si può poi ricuperare, evaporando il solvente, in notevole copia, sotto forma di una resina odorosa che aderisce alle pareti della capsula. Se l'estrazione eterea vien fatta previa aggiunta d'un acido fisso (ac. solforico o meglio fosforico) e si ha poi cura di lavare, occorrendo, l'etere con acqua, si può senz'altro saggiare il residuo col sale ferrico; per solito non manca mai la reazione fenolica: essa però diversifica assai d'intensità e di carattere a seconda delle singole fasi dello sviluppo parassitario, a seconda della specie e varietà dell'ifomiceta, su cui cade la prova. Ma ciò che più interessa concerne la parte resinosa giallo brunastra, che aderisce alle pareti della capsula. Siccome questa massa è insolubile nell'acqua, così anche se si fosse già fatto il saggio del percloruro, la si può liberare del tutto dai reattivi e da sostanze eterogenee, a mezzo di un lavaggio all'acqua, in cui non si riesce neppure ad emulsionarla, se non con grave difficoltà.

A contatto degli alcali (soda, potassa, ammoniaca) detta resina si colora intensissimamente col tono del liquido di partenza. Le più caratteristiche sono le reazioni rosse porporine; potei ottenerle colla massima evidenza lavorando sulle culture dell'*Aspergillus glaucus*, di alcune varietà di *Asp. varians* e fin'ora in minor grado con quelle dell'*Asp. fumigatus* (1).

Anche di fronte ad un forte eccesso di alcali, il vivace colorito rosso non scompare nè si modifica: si distrugge però con estrema rapidità, acidificando

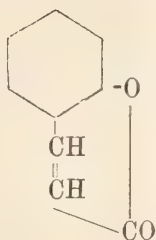
(1) Gli estratti di queste muffe, come anche dell'*Asp. novus* reagiscono tossici sugli animali comuni d'esperienza.

con un acido qualsiasi. Fatto assai notevole è, come già sopra accennai a proposito del liquido colturale, che si fa scomparire del tutto la tinta a mezzo del gas carbonico. Scacciando il CO^2 col calore, si ripristina la colorazione.

Tutto questo insieme di reazioni e sopratutto il comportamento caratteristico di fronte all'anidride carbonica, dimostra con ogni verosomiglianza la presenza di *cumarine fermentative*. Queste cumarine si producono nel metabolismo del ricambio a spese degli idrati di carbonio; e quando per la simultanea azione sull'azoto albuminoide (mais) o su quello ammoniacale (liquido Raulin) il fungo riesce a costituire prodotti basici, allora le cumarine si fissano, per dar luogo alle caratteristiche tinte sopra menzionate.

Questa interpretazione è doppiamente sostenibile, inquantochè dalle culture di penicillo verde riuscii ad isolare *in presenza di carbonato sodico* una sostanza, che resa pura per cristallizzazione frazionata, mostrò, almeno nella sua composizione grezza e nei saggi preliminari, di corrispondere ad un prodotto cumarico.

Queste cumarine, a quanto si può dedurre seguendo il progresso della fermentazione e paragonando i reperti ottenibili dal micelio e dal suo terreno di coltura, devono essere multiple; e ritengo, che il loro studio analitico accurato condurrà a spiegare l'intima natura della tossicità delle varie muffe e le modifiche, a cui tale tossicità può andar soggetta anche per singole specie. Abbiasi infatti il più semplice schema rappresentativo della cumarina:

-O
CH
CH
CO

È evidente, che lungo una fermentazione così complessa, come è quella ifomicetica, così variabile in rapporto ad infinite circostanze non tutte apprezzabili, le valenze libere dell'esagono possono saturarsi coi più diversi gruppi e questi a lor volta si possono sostituire o modificare. Di qui la mutevole tossicità molecolare. Sovratutto poi mi interessa porre in rilievo la tendenza della molecola cumarinica a combinazioni glucosidiche: ciò avvalora la tesi da me sostenuta in altre Note (¹).

Con siffatti studî si collegano interessi anche d'indole pratica: ad es., fra i varî saggi consigliabili per la diagnosi delle alterazioni parassitarie del mais

(¹) Rivista pellagrologica italiana. Anno 1903, n. 3; 1906, n. 1.

può talora tornar utile questo delle cumarine: esso vale senza dubbio per parecchi fra i più comuni ifomiceti che infestano il mais ed è semplicissimo: basta esaurire con etere il mais acido per acidi fissi e trattare il residuo etereo con un alcali. Così pure, se veramente è da accettarsi il concetto etiologico che dà alla pellagra il carattere di un'intossicazione sostenuta dai suddetti ifomiceti, i liquidi fisiologici dei pellagrosi è verosimile ne contengano i varî prodotti del ricambio materiale: ed allora è ovvio contare su una reazione colorata molto sensibile, che può condurre ad una diagnosi sollecita e forse precoce della malattia, ciò che ha tanta importanza per il suo trattamento.

Nel duplice indirizzo scientifico e pratico io sto da tempo preparando il necessario materiale d'indagine e, coll'eventuale aiuto degli analisti, spero potrà dilucidarsi questo importante capitolo di chimica biologica.

Fisiologia. — *Effetti delle iniezioni di succo d'ipofisi sull'accrescimento somatico.* Nota del dott. Ugo Cerletti, presentata dal Socio L. Luciani.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

CORRISPONDENZA

Pervenne all'Accademia un piego suggellato, trasmesso dal sig. Andrea Terenzio per esser conservato negli Archivi.

V. C.

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª TRANSUNTI.
2ª MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — TRANSUNTI. Vol. I-VIII. (1876-84).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — RENDICONTI Vol. I-VII. (1884-91).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — RENDICONTI *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XV. (1892-1906). Fasc. 1°. 2° sem.
RENDICONTI *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIV. (1892-1905).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VI. Fasc. 1°-5°.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII. Fasc. 1°.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

ERMANNO LOESCHER & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze.*

ULRICO HOEPLI. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

RENDICONTI — Luglio 1906.

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Comunicazioni pervenute all'Accademia prima del 1° luglio 1906.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

CORRISPONDENZA

(*) Questa Nota verrà pubblicata nel prossimo fascicolo.

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Pubblicazione bimensile. *Roma 15 luglio 1906.* **N. 2.**

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XV.° — Fascicolo 2°

2° SEMESTRE.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 15 *luglio* 1906.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 8 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei: qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto. è messa a carico degli autori.

# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 15 luglio 1906.

Fisica. — *La scarica oscillatoria nei fili di ferro.* Nota preventiva del Corrispondente A. Battelli e di L. Magri.

1. In una precedente Memoria (1) demmo relazione dei nostri studî sulla scarica elettrica oscillatoria di un condensatore, ponendo a confronto i risultati a cui portavano gli studî teorici con le misure che eravamo riusciti ad ottenere del periodo d'oscillazione, della resistenza della scintilla, delle resistenze offerte alla scarica da circuiti diversi e dell'energia consumata nelle varie parti del circuito; misure che avevamo eseguite successivamente in condizioni sperimentali tra loro notevolmente differenti.

In quella Memoria ci occupammo del caso più semplice, di quello cioè in cui la scarica attraversava una scintilla di breve lunghezza ed un circuito costituito da sostanza non magnetica (rame).

Nelle ricerche che qui brevemente riferiamo, è trattato un caso assai più complicato, quello cioè in cui nel campo magnetico rapidamente alternato, generato dalla scarica, si trovi del materiale suscettibile di magnetizzarsi, e precisamente del ferro.

Le opinioni dei fisici sulla magnetizzazione del ferro in campi rapidamente oscillanti sono state, come è noto, sino a poco tempo fa addirittura opposte fra di loro, ritenendo alcuni che il ferro potesse seguire oscillazioni così rapide, ed altri no; ma ormai è stato messo fuor di dubbio dalle esperienze di Thomson (2), del Bjercknes (3), del Klemencic (4), del St-John (5)

(1) Mem. dell'Accad. delle Scienze di Torino, serie 2, vol. 51 pag. 335 (1902).
(2) Recent Researches, pag. 322.
(3) Wied. Ann. v. 47, pag. 69 (1892) e v. 48, pag. 592 (1892).
(4) Ib. ib. v. 50, pag. 456 (1893).
(5) Ph. Mg. (5), v. 38, pag. 425 (1894).

e di molti altri che anche con campi alternati col periodo di 10^{-8} secondi il ferro segue ancora abbastanza bene queste oscillazioni. Appunto per ciò esso dovrà avere un'azione notevole sull'andamento della scarica.

Non è facile però tener conto teoricamente degli effetti che il ferro può produrre; poichè non è ben nota la legge che riguarda l'isteresi e la viscosità magnetica del ferro stesso in campi così rapidamente variabili, e conseguentemente non è nemmeno possibile mettere in conto gli effetti delle correnti di Foucault, le quali dipendono essenzialmente dal valore della permeabilità magnetica ed hanno in questo caso una importanza assolutamente speciale, poichè limitano notevolmente il volume del ferro che può prendere parte attiva alla magnetizzazione.

Ecco perchè ci sembrò utile affrontare il problema sperimentalmente.

2. Abbiamo rivolto la nostra attenzione ai due casi tipici che più spesso s'incontrano nella pratica; e cioè il caso in cui la scarica attraversi un lungo filo di ferro cilindrico, e l'altro in cui la scarica attraversi un solenoide o un rocchetto di filo di rame, contenenti un nucleo di ferro coassiale all'asse del rocchetto.

I due casi differiscono essenzialmente tra loro. Nel primo, le linee di induzione magnetica sono quasi per intero fuori del ferro, così che non è grande l'importanza che esso può avere sopra l'energia magnetica del campo e quindi sull'autoinduzione del circuito e sulla durata del periodo; l'effetto più cospicuo dovuto alla permeabilità magnetica del ferro sarà la grande importanza che acquisteranno le correnti di Foucault nel filo stesso, le quali renderanno sottilissimo lo strato superficiale del filo attraversato dalla scarica, e cioè grandissimo il valore della resistenza e per conseguenza notevole lo smorzamento. Nel secondo caso invece le linee di induzione magnetica sono in gran parte contenute nella massa del ferro, e quindi l'energia magnetica del circuito ed il periodo della scarica vengono notevolmente influenzate.

3. Fermiamoci adesso sul primo dei due casi tipici a cui abbiamo accennato.

La resistenza R′ che un filo cilindrico a sezione circolare offre al passaggio di una corrente alternata sinusoidale di n alternanze per secondo, è legata al valore R della resistenza per correnti continue dalla nota relazione:

$$R' = R\left\{1 + \frac{p^2 l^2 \mu^2}{12\,R^2} - \frac{1}{180}\cdot\frac{p^4 l^4 \mu^4}{R^4} + \cdots\right\},$$

ove $p = 2\pi n$ ed l è la lunghezza del filo.

Se il numero delle alternanze, il raggio r del filo e la resistenza specifica σ della sostanza di cui è formato sono tali che:

$$\sqrt{\frac{8\,\pi^2 n \mu r^2}{\sigma}} < 1{,}5,$$

allora la localizzazione della corrente alla superficie è poco sensibile e porta nel valore della resistenza una variazione inferiore al 2,6 %. Se la frequenza è assai elevata, tanto che sia

$$\sqrt{\frac{8\pi^2 n \mu r^2}{\sigma}} > 3,$$

possiamo scrivere con approssimazione superiore all' 1 %

$$\text{(1)} \qquad R' = \frac{\sqrt{2}}{4} R \left(2\pi r \sqrt{\frac{2\mu n}{\sigma}} + 0{,}75\right);$$

mentre per valori grandi di $\sqrt{\frac{8\pi^2 n \mu r^2}{\sigma}}$ possiamo scrivere semplicemente:

$$R' = \pi r R \sqrt{\frac{\mu n}{\sigma}}.$$

Nella stessa maniera il coefficiente di autoinduzione L′ per correnti alternate, è legato a quello ordinario L dalla relazione:

$$L' = l\left[A + \mu\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{48}\frac{p^2 l^2 \mu^2}{R^2} + \frac{13}{8640}\frac{p^4 l^4 \mu^4}{R^4} + \cdots\right)\right],$$

ove A è una costante indipendente da σ e da μ e legata ad L dalla relazione:

$$L = l\left(A + \frac{1}{2}\mu\right).$$

Per n molto grande possiamo scrivere semplicemente:

$$\text{(2)} \qquad L' = l\left(A + \sqrt{\frac{\mu\sigma}{2\pi p r^2}}\right) = L - l\left(\frac{\mu}{2} - \sqrt{\frac{\mu R}{2pl}}\right).$$

Mentre dunque è molto notevole la differenza fra la resistenza che offre un filo alle correnti continue e quella che offre alle correnti alternate, non v'è un rapporto altrettanto grande fra i due coefficienti di autoinduzione; mentre la resistenza per correnti rapidissimamente alternate cresce continuamente col crescere della frequenza, il valore dell'autoinduzione tende invece al limite:

$$L' = L - \frac{1}{2}\mu l.$$

Tali formule non sarebbero a tutto rigore applicabili alle scariche elettriche assai rapidamente smorzate come quelle che avvengono nei fili di ferro; ma si può facilmente tener conto anche di questo fatto. Chiamando

R″ ed L″ i valori della resistenza e dell'autoinduzione del filo, il Barton (¹) trova:

$$R'' = R\left\{1 + \frac{1+k^2}{12}\left(\frac{p\,\mu\,l}{R}\right)^2 + \frac{k(1+k^2)}{24}\left(\frac{p\,\mu\,l}{R}\right)^3 - \frac{1-2k^2-3k^4}{180}\left(\frac{p\,\mu\,l}{R}\right)^4 \ldots\right\}$$

$$L'' = l\left[A + \mu\left\{\frac{1}{2} + \frac{k}{6}\frac{p\,\mu\,l}{R} - \frac{1-3k^2}{48}\left(\frac{p\,\mu\,l}{R}\right)^2 - \frac{k(1-k^2)}{450}\left(\frac{p\,\mu\,l}{R}\right)^3 + \cdots\right\}\right],$$

ove k è il decremento logaritmico diviso per 2π.

Queste formule ci dicono che col crescere dello smorzamento, crescono i valori dell'autoinduzione e della resistenza. Per valori non grandi della frequenza possiamo prendere semplicemente:

$$\frac{R''-R'}{R} = \frac{k^2 p^2 l^2 \mu^2}{12\,R^2} + \frac{k(1-k^2)}{24}\,\frac{p^3 l^3 \mu^3}{R^3}$$

$$L'' - L' = l\,\mu\left\{\frac{k}{6}\,\frac{p\,l\,\mu}{R} + \frac{k^2}{16}\,\frac{p^2 l^2 \mu^2}{R^2}\right\}.$$

Per n grandissimo, ponendo $s = \sqrt{1+k^2}$, $\cot\theta = k$, si ha:

$$\frac{R''}{R} = \left(\frac{\mu\,p\,l\,s^3}{R}\right)^{\frac{1}{2}}\cos\frac{\theta}{2} \qquad L'' = l\left\{A + \left(\frac{\mu\,s\,R}{p\,l}\right)^{\frac{1}{2}}\cos\frac{\theta}{2}\right\}.$$

In questo caso il rapporto $\frac{R''}{R'}$ fra la resistenza per correnti alternate smorzate e la resistenza per correnti alternate sinuosidali dello stesso periodo, risulta indipendente dalla frequenza, e il Barton stesso ha calcolato vari valori di $\frac{R''}{R'}$ per diversi valori di k.

4. Questo è quanto ci può dire la teoria; i lavori sperimentali sull'argomento non sono molto numerosi.

J. Trowbridge (²) fotografò per mezzo di uno specchio rotante la scintilla di un condensatore ad aria scaricantesi attraverso ad un filo di ferro avvolto a spirale; dalle misure del periodo ebbe modo di osservare che quando il filo di ferro è sottile (di diametro inferiore a mm. 0,8) per oscillazioni del periodo di circa 2 milionesimi di secondo, il periodo è sempre sensibilmente superiore a quello che si avrebbe in un circuito geometricamente identico di rame; se il filo di ferro è di diametro grande, la differenza diviene insensibile; qualunque sia il diametro però lo smorzamento delle oscillazioni risulta sempre molto maggiore nel ferro che nel rame.

(¹) Ph. Mg., serie 5, vol. 47, pag. 433 (1899); vol. 48, pp. 143 e 148 (1899).
(²) Ph. Mg. 5 (32), pag. 504, 1891; 5 (38), pag. 441, 1894.

L'Emden (¹) osservò, sempre col metodo di Feddersen, le scintille dovute a due condensatori uguali scaricantisi contemporaneamente in due circuiti geometricamente identici, l'uno di ferro e l'altro di rame. Egli trovò il periodo nel circuito di ferro superiore a quello nel circuito di rame; ed attribuendo la causa di questo aumento alla maggiore autoinduzione che deve presentare il ferro in virtù delle sue proprietà magnetiche, ottenne per il rapporto $\frac{Lf}{Lc}$ tra i coefficienti di autoinduzione nel ferro e nel rame, i valori seguenti:

Valore approssimato del periodo	0,00000215	0,00000791	0,0000190
$\frac{Lf}{Lc}$	1,19	1,22	1,18
			0,0000380
			1,40

Mancano però nella Memoria dell'Emden i dati che sarebbero necessari per rendersi conto esattamente del risultato a cui è pervenuto; fra gli altri mancano anche quelli relativi alla forma e alle dimensioni del circuito e al diametro del filo.

Klemencic (²) misurò il calore che svolgevano le onde elettriche prodotte da un oscillatore di Hertz attraversando due fili dello stesso diametro posti in serie, l'uno dei quali era di ferro o di nichel e l'altro di sostanza non magnetica. Dal rapporto tra le quantità di calore svolto nei due fili, dedusse il rapporto delle resistenze e dalla formula di Lord Rayleigh ora discussa, dedusse il valore di μ.

	Ferro dolce	Acciaio dolce	Acciaio duro	Acciaio Bessemer (dolce)	Acciaio Bessemer (duro)	Nichel
$\mu =$	118	106	115	77	24	21

Il Saint-John (³) ottenne misure esatte della lunghezza d'onda di oscillazioni elettriche prodotte per risonanza da uno stesso oscillatore in circuiti di ferro o di rame, e trovò che a parità di periodo la lunghezza di onda è più breve nei fili di ferro che in fili uguali di rame. Dal confronto di tali lunghezze d'onda potè avere il rapporto fra il coefficiente di autoinduzione di un dato filo di ferro e quello di un uguale filo di rame, e da ciò con la nota formola di Lord Rayleigh, il valore di μ.

Nelle sue esperienze mantenne la stessa frequenza, tale cioè da avere sempre $2\pi n = 36 \times 10^7$; usò fili di diametro diverso, da cm. 0,12 a cm. 0,8

(¹) Sitzber. der k. b. Ak., t. 22, pag. 71, 1892.
(²) Wied. Ann. t. 50, pag. 456, 1893.
(³) Ph. Mg. (5), t. 38, pag. 435, 1894.

circa, e trovò che il rapporto suddetto si aggira attorno al valore 1,04. Del resto riportiamo qui i risultati ottenuti per il valore di μ.

Diametro del filo in cm.	μ
0,1186	430
0,0885	389
0,0785	336

Ultimamente Broca e Turchini [1] hanno ripreso lo studio della resistenza offerta da fili di sostanze diverse al passaggio delle scariche elettriche con frequenze variabili da 142000 a 3800000 alternanze per secondo, deducendola dalla misura del riscaldamento del filo e dalla intensità efficace della corrente elettrica. Hanno trovato differenze sensibili tra il valore dato dalle misure e quello dedotto dalle solite formule (talora in più, talora in meno a seconda della frequenza) anche per sostanze non magnetiche; per il ferro poi hanno trovato questo valore notevolmente variabile con l' intensità massima della scarica. Non hanno tenuto conto del fatto che le formule di Lord Rayleigh e Lord Kelvin sono state stabilite per correnti senza smorzamento; ad ogni modo il valore che dalle loro esperienze possono dedurre per μ concorda con quello trovato in modo analogo dal Klemencic, ossia è intorno a 100.

5. Anche noi abbiamo già da qualche anno cercato di analizzare l'andamento della scarica oscillatoria in fili di ferro ricorrendo alla misura del periodo, alla quale ci siamo studiati di apportare tutte le cure possibili, tanto più che in questo caso tale misura si presenta notevolmente difficile per il rapido smorzamento della scarica. Per rendere questo assai piccolo, tanto da poter applicare senz'altro le formule (1) e (2) sopra riferite, e dedurre dai risultati sperimentali il valore di μ, abbiamo ricorso a fili di diametro assai grande, fidandoci che l'accuratezza con cui erano stati eseguiti e montati i nostri apparecchi per la misura del periodo ci permettesse di assicurarci anche delle piccole variazioni nella durata di questo.

L'apparato sperimentale era in sostanza quello già da noi precedentemente descritto [2]. La sua parte principale era una turbina consistente di un asse d'acciaio duro che porta una piccola ruota a palette di alluminio ed uno specchio piano di acciaio lucidato da tutte e due le parti. La ruota a palette di alluminio può girare a pochi decimi di millimetro di distanza da un tamburo fisso, in cui sono praticate opportunamente due aperture per l' uscita dell'aria compressa che deve mettere in moto la turbina.

L'asse gira tra due cuscinetti di zaffiro, perforati in modo da permettere una abbondante oliatura. Lo specchietto è circolare ed ha il diametro di cm. 1,5.

[1] C. R. t. 140, pag. 1238, 1905.

[2] R. Acc. delle Scienze di Torino, s. 2, v. 51, pag. 335 (1902).

La parte inferiore dell'asse della turbina porta un disco orizzontale, su cui è fissato un corto crino che lascia ad ogni giro un segno su di un tamburo girante posto in posizione opportuna.

Sopra questo tamburo iscrive contemporaneamente le sue oscillazioni uno dei soliti segnali elettrici. Il tamburo all' istante voluto è messo in moto da un apparecchio ad orologeria che gli fa compiere un giro intero.

Con questa disposizione si ha una misura esatta della velocità della turbina al momento voluto. A poca distanza dallo specchio è fissato l'obbiettivo fotografico; a 20 cm. di distanza da questo è posta, in un opportuno telaio, la lastra fotografica. Lo spinterometro si trova racchiuso in una cassetta munita nella parte anteriore di un otturatore.

Il circuito, come al solito, non è complicato da nessun organo che stabilisca il momento in cui deve avvenire la scarica; queste si succedono liberamente: quando tutto è a posto e la turbina ha la velocità e l'andamento regolare richiesti, si apre l'otturatore e si aspetta (osservando sulla lastra) che una immagine della scintilla cada su di essa. Se le scariche si succedono con rapidità l'aspettativa non è lunga. Quando ciò sia avvenuto, si richiude subito l'otturatore e si prende, facendo girare il rullo affumicato, la misura della velocità della turbina.

Per la descrizione più particolareggiata di questa disposizione, per le norme e le cautele da usarsi e per il modo di fare le misure sulle lastre fotografiche, rimandiamo il lettore alla Memoria citata.

6. Due prime serie di ricerche furono eseguite nel 1902 usando i due condensatori ad aria descritti nella Memoria sopra detta; questi condensatori nella prima serie di misure erano riuniti in superficie ed avevano la capacità di cm. 14175; nella seconda serie di misure essi erano riuniti in serie e presentavano la capacità di cm. 3568.

Il circuito di scarica era formato da un filo di ferro dolce ben ricotto, dello spessore medio di cm. 0,9178, piegato secondo un cerchio di cm. 296 di diametro. Questo filo era fissato con quattro morsetti di ebanite ad una croce di legno che lo sorreggeva in aria lontano dalle pareti della stanza. Il filo, piegato in cerchio, aveva una lunghezza di cm. 929, mancando a completare il cerchio un tratto di quasi un centimetro che costituiva l' interruzione.

Un filo geometricamente identico a questo, ma di permeabilità uguale all'unità avrebbe avuto un coefficiente di autoinduzione per $n = 0$ di cm. 11355. Stabilivano le comunicazioni fra questo circuito il condensatore e lo spinterometro tre tubi di ottone che avevano complessivamente un coefficiente di autoinduzione di cm. 1693.

Nelle condizioni sperimentali in cui ci eravamo posti, potevamo contare in media 5 periodi completi in ogni scintilla nelle scariche più rapidamente oscillanti e quattro nelle più lente; per le prime raramente siamo riusciti

a misurare fino ad 8 periodi interi. Si era dunque in condizioni abbastanza buone.

In generale per ogni lastra si prendevano due misure, una sull'immagine dell'elettrodo superiore, l'altra sull'immagine dell'elettrodo inferiore: ciò ben s'intende, tutte le volte che era possibile, perchè talora le successive scintilline elementari costituenti la scarica scoccano in parti diverse degli elettrodi, ed in tal caso la fotografia che ne risulta riesce inadatta alla misura. Accade qualche altra volta che siano nette le immagini delle scintilline partenti da uno degli elettrodi e confuse quelle dell'altro elettrodo, così che non è sempre possibile eseguire la misura su tutte e due le serie delle scintilline che si hanno ai due elettrodi.

Riportiamo dal libro delle esperienze le due serie seguenti:

Tabella I.

C = cm. 3568 Distanza esplosiva mm. 2,5.

Numero d'ordine delle lastre	Numero dei periodi misurati	Risultato	Numero d'ordine delle lastre	Numero dei periodi misurati	Risultato
1	5	0,000001580	9	7	0,000001424
3	4	1317	»	4	1406
4	5	1335	10	8	1512
»	5	1428	»	4	1465
5	6	1481	10^{bis}	6	1465
»	5	1506	»	6	1363
6	6	1470	12	7	1460
»	5	1469	»	7	1454
7	8	1453	13	5	1554
»	4	1478	»	5	1492

Valore medio: 0,000001455 ± 0,000000006.

Tabella II.

C = cm. 14175 Distanza esplosiva mm. 2.5.

Numero d'ordine delle lastre	Numero dei periodi misurati	Risultato	Numere d'ordine delle lastre	Numero dei periodi misurati	Risultato
15	4	0,000002953	17	4	0,000002856
»	5	2888	»	4	2927
16	3	2955	18	4	2820
»	5	2887	»	4	2835
			19	4	2916

Valore medio: 0,00000289 ± 0,000000008,

Il valore medio è stato calcolato attribuendo ad ogni determinazione un peso uguale al numero di periodi contati.

Le misure ottenute con il ferro in circuito e specialmente quelle riportate nella 1ª tabella non hanno certamente la precisione che si sarebbe potuta ottenere in condizioni simili con circuiti di rame, poichè lo smorzamento della scarica diminuendo il numero delle scintille elementari raccorcia notevolmente la lunghezza della immagine sulla lastra e rende, specialmente per i periodi più brevi, grandemente dannosi alla esattezza delle misure i piccoli spostamenti della scintilla sugli elettrodi, e per di più fa sì che la differenza fra lo splendore delle successive scintilline componenti ogni scarica sia così grande, che le negative che si ottengono risultino molto diversamente impressionate nelle varie parti dell' immagine. Oltre a tutto questo può anche darsi benissimo, come vedremo meglio in seguito, che la scintilla avvenga in queste condizioni in modo meno regolare di quando il circuito è di materiale non magnetico e di poca resistenza. Così nella prima tabella abbiamo qualche numero che differisce dalla media di quasi il 10 %, mentre nella seconda tabella, che si riferisce a più lenti periodi, questo scartamento non supera il 2,5 %.

Ottenuta così la misura sperimentale del periodo, possiamo facilmente calcolare il valore di μ ricorrendo alle due relazioni:

$$\left(\frac{T_\mu}{T}\right)^2 L' = L'_\mu \tag{3}$$

e

$$L'_\mu - L' = l\left(A + \sqrt{\frac{\mu\sigma_1}{2\pi p r^2}}\right) - l\left(A + \sqrt{\frac{\sigma}{2\pi p r^2}}\right) \tag{4}$$

dove T_μ è il valore sperimentale del periodo col circuito di ferro, T il valore del periodo in un circuito geometricamente identico di rame, L' il coefficiente di autoinduzione dell' intero circuito col rame per il periodo misurato, L'_μ il valore sperimentale coefficiente di autoinduzione dell' intero circuito col ferro, σ_1 la resistenza specifica del ferro e σ quella del rame.

Queste formule presuppongono implicitamente:

1°) che l'effetto dello smorzamento sulla durata delle oscillazioni sia trascurabile;

2°) che la frequenza sia sufficientemente elevata perchè sia lecito applicare le formule (1) e (2) invece dei corrispondenti sviluppi in serie;

3° che il valore dello smorzamento sia tanto piccolo da potersi trascurare la correzione indicata dal Barton.

L'esame delle fotografie ci mostra che lo smorzamento della scarica, pur essendo superiore assai a quello che si avrebbe in un circuito simile di rame, non è tuttavia tale da portare un sensibile aumento al valore del periodo. In pieno accordo col risultato di questo esame abbiamo che il va-

lore di $\frac{R^2}{4L^2}$ calcolato ponendo per R ed L i valori dati dalle (1) e (2) per valori di μ compresi fra 100 e 600, è appena qualche decimillesimo del valore di $\frac{1}{LC}$ e quindi è assolutamente trascurabile.

Per ciò che riguarda l'applicabilità delle formule (1) e (2), si osservi che nelle nostre esperienze si aveva sempre $n > 10^5$ e quindi

$$\sqrt{\frac{8\pi^2 n\mu r^2}{\sigma}} > 3\sqrt{\mu}\,;$$

come si vede, qualunque sia il valore di μ, si oltrepassa di gran lunga il valore limite al cominciare del quale sono applicabili le (1) e (2).

Finalmente per ciò che riguarda la correzione calcolata dal Barton, si avverta che il valore massimo di k raggiunto nelle nostre esperienze, calcolato con la formula $k = R\sqrt{\frac{C}{L}}$, dove R ed L hanno i valori corrispondenti alla frequenza misurata, si è mantenuto inferiore a 0,1; ciò che vuol dire che la correzione da portarsi alla resistenza è stata inferiore al 5 %, e quella da apportarsi all'autoinduzione (che è ciò che ci interessa) dell'ordine di una ventina di centimetri su oltre 10000 e quindi trascurabile anche questa.

Resta dunque giustificato l'uso delle formule (3) e (4).

In queste due prime serie i valori di T furono calcolati in base alle dimensioni del circuito, prendendo per L' i valori corretti dati dalla (2). Ecco i risultati:

	I Serie	II Serie
$T_\mu =$	$1{,}455.10^{-6}$	$2{,}89.10^{-6}$
$T =$	$1{,}404.10^{-6}$	$2{,}80.10^{-6}$

L'influenza della permeabilità magnetica è, come si vede, assai piccola; ad ogni modo essa è però molto al di sopra degli errori sperimentali.

7. Abbiamo ultimamente eseguito una terza serie di ricerche su questo argomento, ed in queste abbiamo adoperato un condensatore a lastre di vetro che aveva una capacità di 98100 cm. e un circuito di filo di ferro dello spessore di mm. 2,44 piegato a forma di quadrato con i lati lunghi cm. 200.

Questa volta abbiamo creduto fosse più conveniente confrontare il periodo di oscillazione misurato quando la scarica attraversava il filo di ferro, con quello che si otteneva nelle stesse condizioni sostituendo al filo di ferro uno geometricamente identico di rame; ciò per evitare l'incertezza che si sarebbe potuta avere sul valore della capacità del condensatore avendo questo il vetro come dielettrico. Ad ogni modo vedremo che anche in questo caso l'accordo fra la misura e il calcolo per il filo di rame usato è stato ottimo.

La disposizione sperimentale era press'a poco la stessa di quella descritta per le esperienze precedenti; il circuito di scarica era costituito dallo spinterometro, dal quadrato di filo di ferro o di rame a seconda del caso e dai tre tubi di ottone che collegavano fra loro le varie parti del circuito col condensatore e presentavano un'autoinduzione di cm. 1232.

Per quanto passati alla stessa trafila, i due fili di rame e di ferro risultarono di diametro leggermente diverso, e precisamente il rame risultò di mm. 2,47, mentre il ferro era mm. 2,44.

Il filo di rame presentava un coefficiente di autoinduzione, per $n = 0$, di cm. 10980, se avesse avuto esattamente il diametro del filo di ferro, il suo coefficiente di autoinduzione sarebbe stato cm. 11004; la differenza di di 24 cm. è assolutamente trascurabile in queste misure.

Riportiamo qui i risultati ottenuti col filo di rame:

Valore di T (misurato)
0,00000704
0,00000705
0,00000703
0,00000709

Valore medio: 0,00000705.

Come si vede, nel caso di circuiti fatti con fili di sostanze non magnetiche, le misure del periodo risultano molto precise. L'autoinduzione del filo di rame corretta secondo la formula di Lord Rayleigh per $T = 0,00000705$ diviene cm. 10688 a cui aggiungendo cm. 1232 portati dalle congiunzioni, si ottiene per questo periodo il valore teorico dell'autoinduzione di cm. 11920. Calcolando ora il valore di T in base alla misura fatta della capacità del condensatore, si ottiene per T il valore 0,00000716 in buon accordo col valore sperimentale, ma un poco superiore, certamente perchè la misura della capacità del condensatore ha dato un valore più grande di quello corrispondente a questi periodi di oscillazione.

Sostituendo al filo di rame quello di ferro, abbiamo ottenuto i risultati seguenti:

Valore di T (misurato)
0,00000815
0,00000772
0,00000805
0,00000762
0,00000765
0,00000773

Valore medio: 0,00000782.

Si aveva sopra ogni lastra l'immagine di 7 mezzi periodi e questa immagine occupava una lunghezza di circa 4 centimetri; si era dunque in

buone condizioni per la misura del periodo, e anche qui gli scostamenti dalla media che si riscontrano nei numeri sopra riferiti non sono tutti da attribuirsi all'incertezza che si può avere nella misura della lunghezza di queste immagini, ma sono piuttosto la prova che da caso a caso è variata l'intensità massima del campo, e che anche per oscillazioni così rapide entrano in conto i fenomeni di saturazione magnetica del ferro.

8. Raccogliamo adesso i risultati delle nostre misure di μ, mettendoli appunto in confronto con i valori della intensità massima del campo magnetico. Tale campo H alla superficie del filo è, come è noto, in unità assolute CGS elettromagnetiche

$$H = \frac{2I}{r} = \frac{4\pi CV}{T_\mu r},$$

dove I è l'ampiezza massima dell'intensità della corrente, C è la capacità, V è il potenziale di scarica ed r il raggio del filo. La differenza di potenziale esplosiva è stata nelle nostre esperienze 30 unità elettrostatiche; abbiamo dunque avuto i seguenti valori:

	Periodo	Intensità del campo	Permutabilità magnetica
Serie I	$1{,}455 \times 10^{-6}$	65	600
» II	$2{,}89 \times 10^{-6}$	180	240
» III	$7{,}82 \times 10^{-6}$	340	70

Come si vede col crescere di H si manifestano chiaramente i fenomeni di saturazione magnetica e si abbassa quindi la permeabilità magnetica media del ferro. La dipendenza del valore di μ da H è più che sufficiente per spiegare le differenze nei valori di μ trovati da noi e dagli altri sperimentatori.

Queste esperienze dunque ci mostrano:

1° che il ferro anche per periodi rapidi (T = 0,00000146) si comporta ancora come un materiale magnetico di suscettività elevata;

2° che la permeabilità cambia col cambiare della intensità del campo magnetizzante;

3° che la variabilità del valore di μ dipendentemente dalla intensità del campo magnetizzante rende impossibile l'applicazione delle solite formule relative all'autoinduzione e alla resistenza.

Probabilmente la durata delle successive oscillazioni componenti la scarica non si mantiene costante dal principio alla fine di questa; le misure fatte sulle nostre fotografie però, mentre ce ne danno un indizio, non ci permettono di asserirlo con assoluta certezza. Ad ogni modo è da aspettarsi che introducendo dei fili di ferro come nucleo in rocchetti attraversati dalle scariche, questi fenomeni si debbano manifestare, in maniera assai più evidente, ed è appunto quello che riferiremo in una prossima Nota.

Meccanica. — *Sul problema derivato di Dirichlet, sul problema dell'elettrostatica e sull'integrazione delle equazioni dell'elasticità.* Nota di G. LAURICELLA, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

Il metodo di Neumann per la risoluzione del *problema derivato di Dirichlet* ([1]) suggerisce il modo di risolvere lo stesso problema giovandosi del metodo di Fredholm per la risoluzione dell'ordinario *problema di Dirichlet* ([2]); giacchè questo metodo insegna a rappresentare una funzione armonica (quando è possibile) per mezzo di un doppio strato ([3]), e quello si fonda precisamente sulla trasformazione di uno *strato* in un *doppio strato*. La difficoltà, che si presenta nel metodo di Neumann ([4]), consiste nella dimostrazione della possibilità in ogni caso (per il problema che si studia) di tale trasformazione. Ebbene, i noti risultati di Fredholm sulle equazioni funzionali ([5]), possono servire, come qui mostrerò, a superare tale difficoltà e a darci nello stesso tempo la risoluzione del *problema fondamentale dell'elettrostatica.*

Le medesime considerazioni si possono ripetere circa all'integrazione delle equazioni dell'equilibrio dei solidi elastici. Così, nell'Art. II della presente Nota, dimostrerò l'esistenza degli integrali delle dette equazioni dell'elasticità, quando in superficie (del campo finito o infinito che si considera) sono dati i valori delle espressioni, che nelle mie due precedenti Note ([6]) indicavo con X_σ, Y_σ, Z_σ. Tali espressioni non sono precisamente quelle delle componenti di tensione; ma vi si rassomigliano molto; e non è improbabile che il problema analitico, che risolvo, possa essere utilizzato per la risoluzione del vero problema delle tensioni.

Si può pensare che il metodo, che adopero per risolvere il problema analitico testè enunciato, possa ripetersi senz'altro per la risoluzione del

([1]) Qui considero per brevità il caso delle due dimensioni e faccio astrazione delle note considerazioni sulle funzioni armoniche coniugate, per la risoluzione del *problema derivato di Dirichlet* nel caso delle aree piane, allo scopo di comprendere il caso di un campo a tre o più dimensioni.

([2]) *Sur une nouvelle méthode pour la résolution du problème de Dirichlet,* Oefversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1900, n. 1, Stockholm.

([3]) Cfr. l'Art. I della mia Nota: *Sulla risoluzione del problema di Dirichlet col metodo di Fredholm...* (Rend. Acc. Lincei, seduta del 2 giugno 1906).

([4]) Cfr. la mia Memoria: *Sull'integrazione delle equazioni della propagazione del calore,* Cap. I, § 4 [Mem. della Soc. it. delle Sc. (detta dei XL), ser. 3ª, t. XII].

([5]) *Sur une classe d'équations fonctionnelles,* Acta mathematica, t. 27.

([6]) Quella citata del 2 giugno e l'altra, che ha per titolo: *Sull'integrazione delle equazioni dell'equilibrio dei corpi elastici isotropi* (Rend. Acc. Lincei, seduta del 22 aprile 1906).

problema analogo delle tensioni; ora ciò non è possibile, se si ha riguardo ai risultati fin qui noti sulle equazioni funzionali; poichè il *Kern* [1] (secondo la denominazione di Hilbert) del quale faccio uso, dipendente appunto dalle espressioni X_σ, Y_σ, Z_σ, da me introdotte, ha nel suo campo di variabilità un punto di infinito del *primo* ordine; mentre il *Kern*, a cui dà luogo la considerazione delle espressioni delle componenti di tensione, ha nel suo campo di variabilità un punto di infinito del *secondo* ordine.

In ciò che segue indicherò con $(F)_1$ la Nota del Fredholm sul *problema di Dirichlet*, con $(F)_2$ quella sulle *equazioni funzionali*, e con i simboli $(L)_1$, $(L)_2$ rispettivamente (in ordine cronologico) le mie due citate Note.

Art. I. — *Problema derivato di Dirichlet e problema dell'elettrostatica.*

1. Sia $f(s)$ una qualsiasi funzione finita e continua dei punti di una linea piana C, assoggettata alla sola condizione [2]:

$$\int_C f(s)\, ds = 0. \tag{1}$$

Come è noto, questa condizione è necessaria, se si vuole che $f(s)$ possa rappresentare i valori della derivata normale, nei punti di C, di una funzione armonica nel campo finito σ, limitato da questa linea.

Supposto che C soddisfaccia alle condizioni generali fissate al § 1 della $(L)_2$, si consideri lo *strato lineare*:

$$U(x, y) = \frac{1}{2\pi} \int_C \log r \,.\, f(s)\, ds.$$

Si ha, come è noto, indicando con n_0 la normale a C nel punto s_0,

$$\lim_{p=s_0} \frac{dU}{dn_0} = \frac{1}{2} f(s_0) + \frac{1}{2\pi} \int_C f(s) \frac{d \log r_0}{dn_0}\, ds, \tag{2}$$

$$\lim_{p'=s_0} \frac{dU}{dn_0} = -\frac{1}{2} f(s_0) + \frac{1}{2\pi} \int_C f(s) \frac{d \log r_0}{dn_0}\, ds. \tag{3}$$

Si trasformi la $U(x, y)$, considerata nei punti del campo infinito σ', in *doppio strato lineare*. Per questo è necessario e sufficiente che sia soddisfatta la condizione [3]:

$$\int_C U(s) \,.\, \Psi_1(s)\, ds = 0. \tag{4}$$

[1] La *funzione caratteristica*, secondo la denominazione del prof. Pincherle (Acta math., T. I, p. 156; Mem. della R. Acc. delle Sc. dell'Ist. di Bologna, T. III, S. 6ª, p. 143).

[2] Le notazioni, qui adottate, sono quelle introdotte nell'Art. I della $(L)_2$.

[3] Vedi: $(L)_2$, Art. I, § 3.

2. Per verificare la (4), studiamo dapprima la funzione $\Psi_1(s)$. I risultati del Fredholm (vedi $(F)_2$, § 6, n. 14) ci dànno che la $\Psi_1(s)$ soddisfa all'equazione funzionale omogenea:

$$0 = \Psi_1(s_0) + \frac{1}{\pi}\int_C \frac{d\log r_0}{dn_0}\Psi_1(s)\,ds\,.$$

Allora, posto:

$$W(x,y) = -\frac{1}{2\pi}\int_C \log r\,.\,\Psi_1(s)\,ds\,,$$

si avrà, scrivendo la (2) relativa alla $W(x,y)$,

$$(2)' \qquad \lim_{p=s_0}\frac{dW}{dn_0} = 0\,;$$

e quindi sarà in tutti i punti $p \equiv (x,y)$ dell'area σ (i punti di s inclusi):

$$(5) \qquad W(x,y) = A \text{ (costante)}.$$

Dunque lo *strato lineare* $W(x,y)$ nei punti di C prende il valore costante A; ed inoltre, scrivendo la (3) relativa alla $W(x,y)$ e tenendo presente la (2)', risulta:

$$\lim_{p'=s_0}\frac{dW}{dn_0} = \Psi_1(s_0)\,.$$

Questo risultato per il caso delle tre dimensioni si può interpetrare nel seguente modo: *la funzione $\Psi_1(s)$ rappresenta la densità di una massa elettrica in equilibrio distribuita sulla superficie chiusa che si considera;* in altri termini *la funzione $\Psi_1(s)$ risolve il problema fondamentale dell'elettrostatica.*

3. Ciò premesso, risulta immediatamente dalla (5) e dalla (1), come si voleva dimostrare,

$$\int_C U(s)\,.\,\Psi_1(s)\,ds = \frac{1}{2\pi}\int_C \Psi_1(s)\,ds\int_C \log r_0\,.\,f(s')\,ds' =$$
$$= \frac{1}{2\pi}\int_C f(s')\,ds'\int_C \log r_0\,.\,\Psi_1(s)\,ds = -A\int_C f(s')\,ds' = 0\,.$$

Verificata la (4), indichiamo con (¹):

$$V(x,y) = \frac{1}{\pi}\int_C \frac{d\log r}{dn}\varphi(s)\,ds$$

il *doppio strato lineare* secondo cui si trasforma nel campo σ' lo *strato lineare* $U(x,y)$; e si consideri la funzione armonica:

$$H(x,y) = U(x,y) - V(x,y)\,.$$

[1] Cfr. la $(L)_2$, Art. I, form. (4).

Poichè lo *strato lineare* $U(x, y)$, in forza della supposta continuità della $f(x)$, ammette le derivate normali nei punti di C e dalle sue due parti [cfr. le formole (2), (3)], poichè ancora il *doppio strato lineare* $V(x, y)$ nei punti di σ' coincide con la $U(x, y)$, avremo che questo *doppio strato lineare* ammetterà le derivate normali nei punti di C e dalla parte corrispondente al campo σ'; e quindi ancora, in forza della continuità della $\varphi(s)$ e di un noto teorema di Liauponoff [1], la $V(x, y)$ ammetterà le derivate normali nei punti di C dalla parte corrispondente al campo σ. Ciò posto, risulta finalmente dalle (2), (3) e dalle note formole sui *doppî strati lineari*:

$$\lim_{p=s_0} \frac{dH}{dn_0} = \lim_{p=s_0} \frac{dH}{dn_0} - \lim_{p'=s_0} \frac{dH}{dn_0} = \left(\lim_{p=s_0} \frac{dU}{dn_0} - \lim_{p'=s_0} \frac{dU}{dn_0}\right) - \left(\lim_{p=s_0} \frac{dV}{dn_0} - \lim_{p'=s_0} \frac{dV}{dn_0}\right) = f(s_0).$$

Quindi *la funzione* $H(x, y)$ *risolve il problema derivato di Dirichlet per l'area finita* σ.

Il *problema derivato di Dirichlet* per il campo infinito σ' si risolve nella medesima maniera. Avvertiremo in questo caso che, siccome per i campi finiti è sempre possibile rappresentare una funzione armonica per mezzo di un *doppio strato lineare* [2], così la condizione (1) non è necessaria, come per altro è notorio, e la discussione precedente si semplifica notevolmente.

Art. II. — *Integrazione delle equazioni dell'equilibrio elastico per dati valori di* $X_\sigma, Y_\sigma, Z_\sigma$ *in superficie.*

4. Riprendendo qui le notazioni introdotte nella $(L)_1$ e nell'Art. II della $(L)_2$, e supponendo soddisfatte per la superficie σ le condizioni poste nella $(L)_1$, si considerino le funzioni (analoghe agli *strati*):

$$(6)\qquad \begin{cases} A(x, y, z) = -\dfrac{1}{4\pi} \displaystyle\int_\sigma (u' X_\sigma + v' Y_\sigma + w' Z_\sigma)\, d\sigma, \\ B(x, y, z) = -\dfrac{1}{4\pi} \displaystyle\int_\sigma (u'' X_\sigma + v'' Y_\sigma + w'' Z_\sigma)\, d\sigma, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots \end{cases}$$

dove $X_\sigma, Y_\sigma, Z_\sigma$ *sono funzioni qualsiasi dei punti di* σ, *assoggettate alla sola condizione della continuità.*

[1] *Sur certaines questions qui se rattachent...*, Journal de Mathématiques, 1898 (pag. 299).

[2] Cfr. la $(F)_1$, § 2.

Le espressioni (9) della $(L)_1$, corrispondenti ad $A(x,y,z)$, $B(x,y,z)$, $C(x,y,z)$, si possono scrivere:

$$
(6)' \quad \begin{cases} L(x,y,z)_0 = -\dfrac{1}{4\pi}\displaystyle\int_\sigma \{X'_\sigma(x,y,z)_0 \,.\, X_\sigma + Y'_\sigma(x,y,z)_0 \,.\, Y_\sigma + \\ \qquad\qquad + Z'_\sigma(x,y,z)_0 \,.\, Z_\sigma\}\, d\sigma, \\ M(x,y,z)_0 = -\dfrac{1}{4\pi}\displaystyle\int_\sigma \{X''_\sigma(x,y,z)_0 \,.\, X_\sigma + \cdots\}\, d\sigma, \\ \dots\dots\dots\dots\dots, \end{cases}
$$

nelle quali si è posto:

$$
X'_\sigma(x,y,z)_0 =
$$

$$
= \frac{1}{2+k}\left\{2 + 3k\left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)^2\right\}\left(\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}\cos n_0 x + \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y}\cos n_0 y + \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z}\cos n_0 z\right),
$$

$$
Y'_\sigma(x,y,z)_0 = X''_\sigma(x,y,z)_0 = \frac{3k}{2+k}\frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial r}{\partial y}\left(\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}\cos n_0 x + \cdots\right),
$$

. . . .

$$
Y''_\sigma(x,y,z)_0 = \frac{1}{2+k}\left\{2 + 3k\left(\frac{\partial r}{\partial y}\right)^2\right\}\left(\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}\cos n_0 x + \cdots\right),
$$

. . . .

Osservando che le espressioni $X'_\sigma(x,y,z)_0$, $Y'_\sigma(x,y,z)_0$, ... sono formate ciascuna del prodotto di una funzione finita e continua per l'espressione $\left(\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x}\cos n_0 x + \cdots\right)$, e ponendo mente alla supposta continuità delle funzioni X_σ, Y_σ, Z_σ, risulta [1] che *le espressioni* $L(x,y,z)_0$, $M(x,y,z)_0$, ... *hanno un significato anche quando il punto* (x,y,z) *si suppone su* σ *in* p_0, ed inoltre:

$$
(7) \quad \lim_{p=p_0} L(x,y,z)_0 = \tfrac{1}{2}X_\sigma(p_0) + L(p_0), \quad \lim_{p=p_0} M(x,y,z)_0 = \tfrac{1}{2}Y_\sigma(p_0) + M(p_0), \dots
$$

$$
(8) \quad \lim_{p'=p_0} L(x,y,z)_0 = -\tfrac{1}{2}X_\sigma(p_0) + L(p_0), \dots
$$

5. Osserviamo che se u, v, w sono integrali delle equazioni dell'equilibrio dei solidi elastici [eq. (1) della $(L)_1$] nel campo finito S, limitato

[1] Questo teorema è un'estensione di quello *sulla derivata normale di uno strato*, che abbiamo richiamato al § 1 per lo *strato lineare*. Esso si può dimostrare con considerazioni analoghe a quelle che conducono alla dimostrazione del menzionato teorema *sulla derivata normale*.

dalla superficie σ, le corrispondenti espressioni $X_\sigma, Y_\sigma, Z_\sigma$ [le (4) della $(L)_1$] devono necessariamente verificare le condizioni:

$$(9) \qquad \int_\sigma X_\sigma \, d\sigma = \int_\sigma Y_\sigma \, d\sigma = \int_\sigma Z_\sigma \, d\sigma = 0 .$$

Ciò premesso, *supponiamo date ad arbitrio nei punti di σ tre funzioni finite e continue* $X_\sigma, Y_\sigma, Z_\sigma$, *che verificano le condizioni* (9).

Si costruiscano con queste funzioni le espressioni $A(x,y,z)$, $B(x,y,z)$, $C(x,y,z)$, introdotte al § precedente, le quali, come è evidente, soddisfanno da per tutto alle equazioni indefinite dell'equilibrio. Vediamo se queste espressioni, considerate nei punti (x,y,z) del campo infinito S', si possono rappresentare mediante le formole (10) della $(L)_2$ (analoghe ai *doppî strati*). Per ciò è necessario e sufficiente che sia soddisfatta la condizione [la (9) della $(L)_2$]:

$$(10) \qquad \int_\sigma \left\{ A(\alpha,\beta) \, . \, \Psi_1(\alpha,\beta) + B(\alpha,\beta) \, . \, \Psi_1'(\alpha,\beta) + C(\alpha,\beta) \, . \, \Psi_1''(\alpha,\beta) \right\} d\sigma = 0 ,$$

Ora *questa condizione è sempre soddisfatta.* Infatti si noti anzitutto che, in virtù dei risultati di Fredholm [vedi: $(F)_2$, § 2, n. 10 e § 6, n. 14], le funzioni $\Psi_1(\alpha,\beta)$, $\Psi_1'(\alpha,\beta)$, $\Psi_1''(\alpha,\beta)$, introdotte nell'Art. II della $(L)_2$, soddisfanno al sistema di equazioni funzionali omogenee:

$$(11) \quad \left\{ \begin{array}{l} 0 = \Psi_1(\alpha_0,\beta_0) - \dfrac{1}{2\pi} \displaystyle\int_\sigma \left\{ X_\sigma'(\alpha_0,\beta_0;\alpha,\beta)\, \Psi_1(\alpha,\beta) + \right. \\ \qquad \left. + Y_\sigma'(\alpha_0,\beta_0;\alpha,\beta)\, \Psi_1'(\alpha,\beta) + Z_\sigma'(\alpha_0,\beta_0;\alpha,\beta)\, \Psi_1''(\alpha,\beta) \right\} d\sigma , \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots , \end{array} \right.$$

dove le $X_\sigma'(\alpha_0,\beta_0;\alpha,\beta), \ldots$ sono funzioni che si possono ottenere dalle espressioni $X_\sigma'(\alpha,\beta;\alpha_0,\beta_0), \ldots$, introdotte nelle $(L)_1$, $(L)_2$, scambiando le variabili α,β con le variabili α_0,β_0, oppure supponendo nelle espressioni $X_\sigma'(x,y,z)_0, \ldots$, introdotte nel § precedente, che il punto (x,y,z) sia su σ in $p_0 \equiv (\alpha_0,\beta_0)$.

Allora, posto:

$$A_1(x,y,z) = \frac{1}{4\pi} \int_\sigma \left\{ u' \, . \, \Psi_1(\alpha,\beta) + v' \, . \, \Psi_1'(\alpha,\beta) + w' \, . \, \Psi_1''(\alpha,\beta) \right\} d\sigma =$$

$$= \frac{1}{4\pi} \int_\sigma \left\{ u' \, . \, \Psi_1(\alpha,\beta) + u'' \, . \, \Psi_1'(\alpha,\beta) + u''' \, . \, \Psi_1''(\alpha,\beta) \right\} d\sigma ,$$

$$B_1(x,y,z) = \frac{1}{4\pi} \int_\sigma \left\{ u'' \, . \, \Psi_1(\alpha,\beta) + \cdots \right\} d\sigma = \frac{1}{4\pi} \int_\sigma \left\{ v' \, . \, \Psi_1(\alpha,\beta) + \cdots \right\} d\sigma ,$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots ;$$

$$L_1(x,y,z)_0 = \frac{1}{4\pi} \int_\sigma \left\{ X_\sigma'(x,y,z)_0 \, . \, \Psi_1(\alpha,\beta) + \right.$$

$$\left. + Y_\sigma'(x,y,z)_0 \, . \, \Psi_1'(\alpha,\beta) + \cdots \right\} d\sigma ,$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots ,$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots ,$$

si avrà, in virtù delle (7), scritte per le $L_1(x, y, z)_0, \dots$, e delle (11),

$$(7)' \begin{cases} \lim_{p=p_0} L_1(x, y, z)_0 = -\frac{1}{2}\Psi_1(\alpha_0, \beta_0) + L_1(\alpha_0, \beta_0) = \\ = -\frac{1}{2}\left(\Psi_1(\alpha_0, \beta_0) - \frac{1}{2\pi}\int_\sigma \{X'_\sigma(\alpha_0, \beta_0; \alpha, \beta) . \Psi_1(\alpha, \beta) + \cdots\} d\sigma\right) = 0, \\ \lim_{p=p_0} M_1(x, y, z)_0 = 0 \quad , \quad \lim_{p=p_0} N_1(x, y, z)_0 = 0 . \end{cases}$$

Ora le espressioni ai primi membri delle (7)' rappresentano le $X_\sigma, Y_\sigma, Z_\sigma$ [le (4) della $(L)_1$] corrispondenti agli integrali $A_1(x, y, z)$, $B_1(x, y, z)$, $C_1(x, y, z)$ delle equazioni dell'equilibrio, considerati nel campo S; per cui, in virtù del 2° risultato al § 5 della $(L)_2$, avremo:

$$(12) \quad \text{(in tutto S)} \quad A_1(x, y, z) = a \ , \ B_1(x, y, z) = b \ , \ C_1(x, y, z) = c$$

con a, b, c costanti; e quindi, osservando che le funzioni $A_1(x, y, z)$, $B_1(x, y, z)$, $C_1(x, y, z)$, analogamente agli *strati*, sono finite e continue anche quando il punto (x, y, z) attraversa la superficie σ, risulterà che *esse, considerate come funzioni dei punti $p' \equiv (x, y, z)$ del campo infinito* S', *soddisfanno alle equazioni dell'equilibrio e nei punti di σ prendono rispettivamente i valori costanti a, b, c.*

Dalle (12) e dalle (9) risulta finalmente:

$$\int_\sigma \{A(\alpha, \beta) . \Psi_1(\alpha, \beta) + B(\alpha, \beta) . \Psi'_1(\alpha, \beta) + C(\alpha, \beta) . \Psi''_1(\alpha, \beta)\} d\sigma =$$

$$= -\frac{1}{4\pi}\int_\sigma \Psi_1(\alpha, \beta)\, d\sigma \int_\sigma (u' X_\sigma + v' Y_\sigma + w' Z_\sigma)\, d\sigma -$$

$$-\frac{1}{4\pi}\int_\sigma \Psi'_1(\alpha, \beta)\, d\sigma \int_\sigma (u'' X_\sigma + \cdots)\, d\sigma - \cdots =$$

$$= -\int_\sigma X_\sigma\, d\sigma . \frac{1}{4\pi}\int_\sigma \{u' . \Psi_1(\alpha, \beta) + u'' . \Psi'_1(\alpha, \beta) + u''' . \Psi''_1(\alpha, \beta)\} d\sigma -$$

$$-\int_\sigma Y_\sigma\, d\sigma . \frac{1}{4\pi}\int_\sigma \{v' . \Psi_1(\alpha, \beta) + \cdots\} d\sigma - \cdots =$$

$$= -a\int_\sigma X_\sigma\, d\sigma - b\int_\sigma Y_\sigma\, d\sigma - c\int_\sigma Z_\sigma\, d\sigma = 0 .$$

6. Premesso questo risultato, siamo sicuri che le $A(x, y, z)$, $B(x, y, z)$, $C(x, y, z)$ si possono rappresentare nei punti di S' mediante le (10) della $(L)_2$; e così si potrà scrivere per i punti (x, y, z) di S':

$$(13) \begin{cases} A(x, y, z) = \frac{1}{2\pi}\int_\sigma \{X'_\sigma . \varphi(\alpha, \beta) + Y'_\sigma . \psi(\alpha, \beta) + Z'_\sigma . \chi(\alpha, \beta)\} d\sigma, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots , \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots . \end{cases}$$

dove le $\varphi(\alpha, \beta)$, $\psi(\alpha, \beta)$, $\chi(\alpha, \beta)$ soddisfano alle equazioni funzionali [confronta le (6) della $(L)_2$]:

$$-A(\alpha_0, \beta_0) = \varphi(\alpha_0, \beta_0) - \frac{1}{2\pi}\int_\sigma \{X'_\sigma(\alpha, \beta; \alpha_0, \beta_0)\,\varphi(\alpha, \beta) + \cdots\}\,d\sigma,$$

. . . .

. . . .

Ora si considerino le funzioni:

$$(14)\quad \begin{cases} u(x,y,z) = A(x,y,z) - \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \{X'_\sigma \,.\, \varphi(\alpha,\beta) + Y'_\sigma \,.\, \psi(\alpha,\beta) + \cdots\}\,d\sigma, \\ v(x,y,z) = B(x,y,z) - \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \{X''_\sigma \,.\, \varphi(\alpha,\beta) + \cdots\}\,d\sigma, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{cases}$$

Dalle (13) segue che le $u(x, y, z)$, $v(x, y, z)$, $w(x, y, z)$ nei punti $p' \equiv (x, y, z)$ del campo infinito S' sono identicamente nulle; sicchè le corrispondenti espressioni (4) della $(L)_1$, che indicheremo rispettivamente con $\overline{\overline{X}}_\sigma, \overline{\overline{Y}}_\sigma, \overline{\overline{Z}}_\sigma$, saranno nulle su tutta la superficie σ; e poichè le espressioni (9) della $(L)_1$ corrispondenti alle funzioni $A(x,y,z)$, $B(x,y,z)$, $C(x,y,z)$, date dalle (6), ossia le $L(x, y, z)_0$, $M(x,y,z)_0$, $N(x,y,z)_0$, date dalle (6)', in virtù della supposta continuità (§ 5) delle $X_\sigma, Y_\sigma, Z_\sigma$, ammettono limiti determinati e finiti per $p' = p_0$ [cfr. le formule (8)], ne segue che anche le espressioni analoghe $P_1(x, y, z)_0$, $Q_1(x, y, z)_0$, $R_1(x, y, z)_0$, corrispondenti ai sottrattori che compariscono nelle (14), ossia alle funzioni:

$$\frac{1}{2\pi}\int_\sigma \{X'_\sigma \,.\, \varphi(\alpha, \beta) + Y_\sigma \,.\, \psi(\alpha, \beta) + Z'_\sigma \,.\, \chi(\alpha, \beta)\}\,d\sigma,$$

. . . . ,

. . . . ,

ammetteranno limiti determinati e finiti per $p' = p_0$; e quindi, in forza della continuità delle funzioni $\varphi(\alpha, \beta)$, $\psi(\alpha, \beta)$, $\chi(\alpha, \beta)$ e di un teorema, analogo a quello citato (art. I) di Liapounoff ed enunciato alla fine del § 3 della $(L)_1$, risulterà ancora che le $P_1(x, y, z)_0$, $Q_1(x, y, z)_0$, $R_1(x, y, z)_0$ ammettono limiti determinati e finiti per $p = p_0$.

Ciò premesso, indicando con $\overline{X}_\sigma, \overline{Y}_\sigma, \overline{Z}_\sigma$ le espressioni analoghe alle $\overline{\overline{X}}_\sigma, \overline{\overline{Y}}_\sigma, \overline{\overline{Z}}_\sigma$, considerate dalla parte di σ che guarda lo spazio finito S, ossia le espressioni (4) della $(L)_1$ corrispondenti agli integrali (14) delle equazioni dell'equilibrio, considerati nei punti $p \equiv (x, y, z)$ di S, avremo finalmente dalle (7), (8) e dalle (10) della $(L)_1$:

$$\overline{X}_\sigma(p_0) = \overline{X}_\sigma(p_0) - \overline{\overline{X}}_\sigma(p_0) = \lim_{p=p_0} \{L(x, y, z)_0 - P_1(x\ y, z)_0\} -$$

$$- \lim_{p'=p_0} \{L(x,y,z)_0 - P_1(x,y,z)_0\} = \{\lim_{p=p_0} L(x,y,z)_0 - \lim_{p'=p_0} L(x,y,z)_0\} -$$

$$- \{\lim_{p=p_0} P_1(x, y, z)_0 - \lim_{p'=p_0} P_1(x, y, z)_0\} = X_\sigma(p_0),$$

$$\overline{Y}_\sigma(p_0) = Y_\sigma(p_0)\quad,\quad \overline{Z}_\sigma(p_0) = Z_\sigma(p_0).$$

Adunque *le funzioni* $u(x, y, z)$, $v(x, y, z)$, $w(x, y, z)$, *date dalle formole* (14), *soddisfanno nei punti del campo* S *alle equazioni dell'equilibrio dei solidi elastici isotropi e, nei punti di* σ, *le corrispondenti espressioni* (4) *della* $(\mathrm{L})_1$ *coincidono con le funzioni arbitrariamente date* $X_\sigma, Y_\sigma, Z_\sigma$.

Il problema analogo per il campo infinito S' si risolve nella medesima maniera, con l'avvertenza che in questo caso le condizioni (9) non sono necessarie e le considerazioni precedenti si semplificano notevolmente.

Matematica. — *Su un lemma del Poincaré.* Nota del dott. Eugenio Elia Levi, presentata dal Socio Luigi Bianchi.

1. Il Poincaré nella sua nota Memoria: *Sur les équations de la Physique Mathématique* (¹), enunciò il seguente teorema:

Si abbia una funzione della forma $f(x, y) = \alpha_1 f_1(x, y) + \alpha_2 f_2(x, y) + \cdots + \alpha_n f_n(x, y)$ *dove le* $f_i(x, y)$ *sono funzioni linearmente indipendenti del punto* (x, y) *mobile in un campo* D *e le* α_i *sono costanti arbitrarie. Si possono sempre scegliere le* α_i *in modo che, almeno quando* n *sia sufficientemente grande, il rapporto*

$$\frac{\int\int_D \Delta_1 f \, dx \, dy}{\int\int_D f^2 \, dx \, dy}$$

sia maggiore di un numero L_n *dipendente solamente dal campo* D *e tale che* $\lim_{n=\infty} L_n = \infty$.

Questo teorema posero a fondamento delle loro ricerche parecchi autori che dopo il Poincaré si occuparono del problema di Dirichlet ed in particolar modo del metodo di Neumann e della teoria delle funzioni fondamentali (²). Recentemente però il prof. Lauricella (³) mosse una notevole obiezione alla dimostrazione del Poincaré. Il Poincaré per giungere al teorema sopra enunciato dimostrava anzitutto il lemma preliminare seguente:

Se una funzione $f(x, y)$ *in un campo convesso* D *la cui massima corda non superi* l *soddisfa all'equazione* $\int\int_D f(xy) \, dx \, dy = 0$ *si ha*

(¹) Rendiconti del Circolo Matematico di Palermo, 1894, § III, pag. 70 e seg. Vedi anche la Memoria dell'American Journal, tomo XII, portante lo stesso titolo.

(²) Cfr. specialmente i lavori dello Steckloff, dello Zaremba, del Liapounoff.

(³) Lauricella, *Sull'integrazione delle equazioni dell'equilibrio dei corpi elastici.* Annali di Matematica Serie 3ª, Vol. XI, 1903.

$\dfrac{\displaystyle\iint_D \Delta_1 f\, dx\, dy}{\displaystyle\iint_D f^2\, dx\, dy} > \dfrac{16}{9l^2}$. Dopo di che, preso un campo D *che si potesse spezzare in un numero finito p di campi convessi* D_i la cui massima corda fosse l, supposto $n > p$, determinando le α_i in modo che in ognuno dei campi D_i fosse soddisfatta l'equazione $\displaystyle\iint_{D_i} f\, dx\, dy = 0$ risultava che anche per l'intero campo si aveva $\dfrac{\displaystyle\iint_D \Delta_1 f\, dx\, dy}{\displaystyle\iint_D f^2\, dx\, dy} = \dfrac{16}{9l^2}$. Facendo crescere il numero p e con esso il numero n, si poteva rendere piccolo a piacere l; onde si otteneva il teorema enunciato.

Bisognava però ammettere a tal fine che un campo D si possa sempre spezzare in un numero finito di campi convessi: ora il Lauricella osservò che ciò non è sempre possibile. Basta infatti che il campo abbia un tratto del contorno regolare, ma tale che in ogni punto del tratto la tangente giaccia, almeno in un certo intorno del punto, entro il campo, perchè il campo non si possa più spezzare in un numero finito di campi convessi.

Nella presente Nota mi propongo di rimuovere, almeno per una estesa classe di campi, l'obbiezione del prof. Lauricella. In una Nota successiva mostrerò come i campi ordinariamente studiati rientrino nella classe di quelli per cui qui è dimostrato valido il teorema.

2. Comincerò perciò col sostituire al lemma preliminare del Poincaré, un nuovo lemma riferentesi ad una classe di contorni più estesa di quella dei contorni convessi.

Supponiamo che sia D un campo *convesso rispetto ad un suo punto interno* O, e cioè tale che ogni retta per O incontri il contorno di D in soli due punti. Possiamo supporre che O sia l'origine. Sia D_1 il massimo cerchio contenuto in D col centro nel punto O, l il suo raggio; D_2 l'area interna a D esterna a D_1; L la massima distanza di O dal contorno di D; sia τ l'area di $D_1 : \tau = \pi l^2$. Sia infine $f(x, y)$ una funzione che in D sodisfaccia all'equazione

$$\iint_D f(x, y)\, dx\, dy = 0. \tag{1}$$

Si indichi con $x'y'$ un qualunque punto interno a D_1: sarà in virtù di (1)

$$\iint_D f^2(x, y)\, dx\, dy < \iint_D [f(x, y) - f(x', y')]^2\, dx\, dy$$

e quindi ancora

$$\text{(I)}\quad \begin{aligned}\iint_{D} f^2(x, y)\, dx\, dy &< \frac{1}{\tau}\iint_{D_1} dx'\, dy' \iint_{D} [f(x, y) - f(x', y')]^2\, dx\, dy = \\ &= \frac{1}{\tau}\iint_{D_1} dx'\, dy' \iint_{D_1} [f(x, y) - f(x', y')]^2\, dx\, dy + \\ &+ \frac{1}{\tau}\iint_{D_1} dx'\, dy' \iint_{D_2} [f(x, y) - f(x', y')]^2\, dx\, dy .\end{aligned}$$

Esaminiamo successivamente gli integrali del secondo membro.

3. L'analisi relativa al primo integrale è quella stessa usata dal Poincaré. Basta infatti osservare che ponendo $\varphi(x, y) = f(x, y) - c$ si può disporre della costante c in modo che $\iint_{D_1} \varphi(x, y)\, dx\, dy = 0$; e l'integrale $\iint_{D_1} dx' dy' \iint_{D_1} [f(x, y) - f(x, y')]^2\, dx\, dy$ non differirà dall' integrale $\iint_{D_1} dx'\, dy' \iint_{D_1} [\varphi(x, y) - \varphi(x', y')]^2\, dx\, dy$ poichè evidentemente $\varphi(x, y) - \varphi(x', y') = f(x, y) - f(x', y')$. Analogamente $\iint_{D_1} \varDelta_1 \varphi\, dx\, dy =$ $\iint_{D_1} \varDelta_1 f\, dx\, dy$. Ma allora si ha $\iint_{D_1} dx' dy' \iint_{D_1} [\varphi(x, y) - \varphi(x'y')]^2\, dx\, dy =$ $2\tau \iint_{D_1} \varphi^2(x, y)\, dx\, dy$; ora considerando che, essendo il campo D_1 un cerchio di raggio l, è convesso e la sua massima corda è $2l$, si potrà ad esso applicare il lemma del Poincaré pei campi convessi e si avrà $\dfrac{\iint_{D_1} \varphi^2(x, y)\, dx\, dy}{\iint_{D_1} \varDelta_1 \varphi\, dx\, dy} < \dfrac{9l^2}{4}$. E, di nuovo passando agli integrali relativi alla funzione $f(xy)$, si avrà

$$\text{(II)}\quad \begin{aligned}&\frac{1}{\tau}\iint_{D_1} dx'\, dy' \iint_{D_1} [f(x, y)) - f(x', y')]^2\, dx\, dy = \\ &= 2\iint_{D_1} \varphi^2(x, y)\, dx\, dy < \frac{9}{2}\, l^2 \iint_{D_1} \varDelta_1 \varphi\, dx\, dy = \frac{9}{2}\, l^2 \iint_{D_1} \varDelta_1 f\, dx\, dy .\end{aligned}$$

4. Esaminiamo ora il secondo integrale di (I). Introduciamo perciò un sistema di coordinate polari di centro O: siano r, φ le coordinate del punto (x, y); r', φ' quelle di (x', y'): sia R_φ il valore di r nel punto in cui il raggio

di anomalia φ incontra il contorno D. Si avrà

$$
\begin{aligned}
(2)\qquad &\frac{1}{\tau}\iint_{D_1} dx'\,dy' \iint_{D_2} [f(x,y)-f(x',y')]^2\,dx\,dy = \\
&= \frac{1}{\tau}\iint_{D_1} r'\,dr'\,d\varphi' \iint_{D_2} [f(r,\varphi)-f(r',\varphi')]^2\,r\,dr\,d\varphi = \\
&= \frac{1}{\tau}\iint_{D_1} r'\,dr'\,d\varphi' \iint_{D_2} [\{f(r,\varphi)-f(l,\varphi)\} + \\
&\qquad + \{f(l,\varphi)-f(r',\varphi')\}]^2\,r\,dr\,d\varphi .
\end{aligned}
$$

Ma si ha notoriamente $(a+b)^2 \leq 2(a^2+b^2)$: quindi da (2) si deduce

$$
\begin{aligned}
(\mathrm{III})\qquad &\frac{1}{\tau}\iint_{D_1} dx'\,dy' \iint_{D_2} [f(x,y)-f(x',y')]^2\,dx\,dy \leq \\
&\leq \frac{2}{\tau}\iint_{D_1} r'\,dr'\,d\varphi' \iint_{D_2} [f(r,\varphi)-f(l,\varphi)]^2\,r\,dr\,d\varphi + \\
&+ \frac{2}{\tau}\iint_{D_1} r'\,dr'\,d\varphi' \iint_{D_2} [f(l,\varphi)-f(r',\varphi')]^2\,r\,dr\,d\varphi .
\end{aligned}
$$

Consideriamo il primo degli integrali del secondo membro: l'integrando in esso non dipende da r', φ': eseguendo l'integrazione rispetto a queste variabili, si avrà quindi

$$
\begin{aligned}
(3)\qquad &\frac{2}{\tau}\iint_{D_1} r'\,dr'\,d\varphi' \iint_{D_2} [f(r,\varphi)-f(l,\varphi)]^2\,r\,dr\,d\varphi = \\
&= 2\int_0^{2\pi} d\varphi \int_l^{R_\varphi} [f(r,\varphi)-f(l,\varphi)]^2\,r\,dr .
\end{aligned}
$$

Ma si ha, procedendo in modo analogo a quello tenuto dal Poincaré nella citata Memoria,

$$
f(r,\varphi)-f(l,\varphi) = \int_l^r \frac{\partial f}{\partial \beta}\,d\beta
$$

dove con β intendiamo una variabile equivalente ad r. E quindi per il noto teorema di Schwarz $(\int \varphi\,\psi\,dx)^2 < \int \varphi^2\,dx \cdot \int \psi^2\,dx$, si avrà

$$
[f(r,\varphi)-f(l,\varphi)]^2 = \left(\int_l^r \frac{\partial f}{\partial \beta}\,d\beta\right)^2 < (r-l)\int_l^r \left(\frac{\partial f}{d\beta}\right)^2 d\beta .
$$

Sostituendo in (3)

$$
\begin{aligned}
(4)\qquad &2\int_0^{2\pi} d\varphi \int_l^{R_\varphi} [f(r,\varphi)-f(l,\varphi)]^2\,r\,dr < \\
&< 2\int_0^{2\pi} d\varphi \int_l^{R_\varphi} (r-l)\,r\,dr \int_l^r \left(\frac{\partial f}{\partial \beta}\right)^2 d\beta = \\
&= 2\int_0^{2\pi} d\varphi \int_l^{R_\varphi} \left(\frac{\partial f}{\partial \beta}\right)^2 d\beta \int_\beta^{R_\varphi} (r-l)\,r\,dr = \\
&= 2\int_0^{2\pi} d\varphi \int_l^{R_\varphi} \left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)^2 \left[\frac{1}{3}\left(R_\varphi^3 - r^3\right) - \frac{1}{2}\,l\,(R_\varphi^2 - r^2)\right] dr .
\end{aligned}
$$

Ma il massimo valore di $\frac{1}{3}(R_\varphi^3 - r^3) - \frac{1}{2} l (R_\varphi^2 - r^2)$ si ha per $r = l$ ed allora esso è

$$\frac{1}{3}(R_\varphi^3 - l^3) - \frac{1}{2} l (R_\varphi^2 - l^2) < \frac{1}{3} R_\varphi^3 < \frac{L^3}{3} .$$

Quindi sarà

$$(5) \quad 2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_l^{R_\varphi} [f(r, \varphi) - f(l, \varphi)]^2 r\, dr < \frac{2}{3} L^3 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_l^{R_\varphi} \left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)^2 dr.$$

D'altra parte, poichè è $\Delta_1 f \geq \left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)^2$ e nel campo D_2 è sempre $r > l$, si ha

$$(6) \quad \iint_{D_2} \Delta_1 f\, dx\, dy > \int_0^{2\pi} d\varphi \int_l^{R_\varphi} \left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)^2 r\, dr > l \int_0^{2\pi} d\varphi \int_l^{R_\varphi} \left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)^2 dr$$

Dalle (3) (5) (6) si deduce

$$(\mathrm{IV}) \quad \frac{2}{\tau} \iint_{D_1} r' dr' d\varphi' \iint_{D_2} [f(r, \varphi) - f(l, \varphi)]^2 r\, dr\, d\varphi < \frac{2}{3} \frac{L^3}{l} \iint_{D_2} \Delta_1 f\, dx\, dy.$$

Passiamo al secondo integrale di (III). Si ha, poichè l'integrando è indipendente da r,

$$(7) \quad \begin{aligned} &\frac{2}{\tau} \iint_{D_1} r' dr' d\varphi' \iint_{D_2} [f(l, \varphi) - f(r', \varphi')]^2 r\, dr\, d\varphi = \\ &= \frac{1}{\tau} \int_0^{2\pi} [R_\varphi^2 - l^2]\, d\varphi \int_0^{2\pi} d\varphi' \int_0^l [f(l, \varphi) - f(r', \varphi')]^2 r' dr' \leq \\ &\leq \frac{L^2}{\tau} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{2\pi} d\varphi' \int_0^l [f(l, \varphi) - f(r', \varphi')]^2 r' dr' . \end{aligned}$$

Questo ultimo integrale dipende dalle sole variabili r', φ, φ'. Facciamo il seguente cambiamento di coordinate:

$$\varphi = \varphi \;,\; \varrho = \sqrt{r'^2 + l^2 - 2lr' \cos(\varphi' - \varphi)} \;,\; \vartheta = \operatorname{arctg} \frac{r' \operatorname{sen}(\varphi' - \varphi)}{l - r' \cos(\varphi' - \varphi)}.$$

In altri termini riferiamo il punto $M' \equiv (r', \varphi')$ ad un sistema di coordinate polari ϱ, ϑ avente per polo (l, φ) e per asse polare la congiungente O con (l, φ). Con ciò $f(l, \varphi) - f(r', \varphi')$ diviene una funzione $\psi(\varrho, \varphi, \vartheta)$, nulla per $\varrho = 0$; e la derivata di ψ rapporto a ϱ sarà la derivata di $f(x', y')$ secondo la congiungente i punti M' e (l, φ); quindi sarà $\left(\frac{\partial \psi}{\partial \varrho}\right)^2 < \Delta_1 f$,

$$\psi(\varrho, \varphi, \vartheta) = \int_0^\varrho \frac{\partial \psi}{\partial \varrho} d\varrho .$$

L'integrale dell'ultimo membro di (7) diverrà

$$(8) \quad \frac{L^2}{\tau} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \int_0^{2l \cos \vartheta} \psi^2(\varrho, \varphi, \vartheta)\, \varrho\, d\varrho .$$

Ma dalle precedenti osservazioni risulta $\psi^2(\varrho, \varphi, \varphi) = \left(\int_0^\varrho \frac{\partial \psi}{\partial \varrho} d\varrho\right)^2 <$ $< \varrho \int_0^\varrho \left(\frac{\partial \psi}{\partial \beta}\right)^2 d\beta$ dove con β si indica la stessa variabile che ϱ. Con ciò per l'integrale (8) si ha

$$\frac{L^2}{\tau}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \int_0^{2l\cos\vartheta} \psi^2(\varrho, \varphi, \vartheta)\, \varrho\, d\varrho <$$

$$(9) \qquad < \frac{L^2}{\tau}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \int_0^{2l\cos\vartheta} \varrho^2\, d\varrho \int_0^\varrho \left(\frac{\partial \psi}{\partial \beta}\right)^2 d\beta =$$

$$= \frac{L^2}{3\tau}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \int_0^{2l\cos\vartheta} (8l^3\cos^3\vartheta - \varrho^3)\left(\frac{\partial \psi}{\partial \varrho}\right)^2 d\beta.$$

Ma $8l^3\cos^3\vartheta - \varrho^3 = (2l\cos\vartheta - \varrho)\ (4l^2\cos^2\vartheta + 2\varrho l\cos\vartheta + \varrho^2) \leq$ $\leq 12\, l^2(2l\cos\vartheta - \varrho)$. Dunque da (9) si ottiene ricordando che $\tau = \pi l^2$

$$\frac{L^2}{\tau}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \int_0^{2l\cos\vartheta} \varrho\psi^2(\varrho, \varphi, \vartheta)\, d\varrho <$$

$$(10) \qquad < \frac{4L^2}{\pi}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \int_0^{2l\cos\vartheta} (2l\cos\vartheta - \varrho)\left(\frac{\partial \psi}{\partial \varrho}\right)^2 d\varrho <$$

$$< \frac{4L^2}{\pi}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \int_0^{2l\cos\vartheta} (2l\cos\vartheta - \varrho)\, \Delta_1 f\, d\varrho$$

$\Delta_1 f$ essendo preso nel punto M'.

Facciamo il seguente mutamento di variabili

$$\varrho_1 = 2l\cos\vartheta - \varrho\ ,\ \vartheta = \vartheta\ ,\ \varphi_1 = 2\vartheta - \varphi$$

ϱ_1, ϑ non saranno che le coordinate di M' nel sistema che ha per polo il punto (l, φ_1) e per asse polare la congiungente questo punto con O. L'ultimo integrale di (10) diverrà

$$\frac{4L^2}{\pi}\int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \int_0^{2l\cos\vartheta} \varrho_1\, \Delta_1 f\, d\varrho_1 .$$

Ma le ultime due integrazioni danno $\iint_{D_1} \Delta_1 f\, dx\, dy$, quindi questo integrale sarà uguale a $8L^2 \iint_{D_1} \Delta_1 f\, dx\, dy$. Radunando di qui e dalle (7)

(9) (10) segue

$$(\text{V})\quad \frac{2}{\tau}\iint_{D_1} r'dr'd\varphi' \iint_{D_2} [f(l,\varphi)-f(r',\varphi')]^2\, r\,dr\,d\varphi < 8L^2 \iint_{D_1} \Delta_1 f\,dx\,dy.$$

5. Dalle disuguaglianze (I) (II) (III) (IV) (V) si deduce

$$\iint_D f(x,y)\,dx\,dy <$$

$$< \left(\frac{9}{2}l^2 + 8L^2\right)\iint_{D_1}\Delta_1 f\,dx\,dy + \frac{2}{3}\frac{L^3}{l}\iint_{D_2}\Delta_1 f\,dx\,dy <$$

$$< 13L^2 \iint_{D_1}\Delta_1 f\,dx\,dy + \frac{2}{3}\frac{L^3}{l}\iint_{D_2}\Delta_1 f\,dx\,dy.$$

Quindi possiamo enunciare il lemma seguente:

Se una funzione $f(x,y)$ *in un campo* D *convesso rispetto ad un punto* O *le cui distanze massima e minima dal contorno di* D *siano* L *ed* l *soddisfa all'equazione*

$$\iint_D f(x,y)\,dx\,dy = 0$$

si ha

$$\frac{\iint_D \Delta_1 f\,dx\,dy}{\iint_D f^2\,dx\,dy} > K$$

dove K *è il minore dei due numeri* $\frac{3l}{2L^3}, \frac{1}{13L^2}$.

Questo lemma fa l'ufficio del lemma preliminare del Poincaré. Per passare da esso al teorema che abbiamo in vista, basterà ormai seguire il processo del Poincaré già accennato al n. 1: così il teorema sarà dimostrato per tutti quei campi che si possono spezzare in campi convessi rispetto ad un punto e tali di più che coll'impiccolire di questi si possa fare in modo che K diventi arbitrariamente grande. Ci riserviamo di mostrare in una Nota successiva che ciò è possibile per campi assai generali.

Fisica. — *Separazione del radio-torio dai sali di torio.* Nota di G. A. Blanc e O. Angelucci, presentata dal Corrispondente A. Sella.

La separazione dai sedimenti della sorgente termale di Echaillon di prodotti i quali, pur presentando tutti i caratteri radioattivi sinora ritenuti distintivi del torio, sono dotati di un'attività e di un potere emanante oltre 3000 volte superiori a quelli di un ugual peso del corrispondente sale di torio, ha dimostrato l'esistenza in quei fanghi del nuovo elemento radio-torio (1). L'identità suddetta dei caratteri radioattivi del nuovo elemento con quelli sinora riscontrati nei sali di torio portava alla conclusione, già enunciata da uno di noi un anno fa (2), che l'attività presentata dagli ordinari sali di torio fosse dovuta, non già ad una proprietà del torio medesimo, ma alla presenza in esso di tracce del nuovo elemento, tracce difficilmente separabili in conseguenza della grande similitudine dei caratteri chimici delle due sostanze.

Ciò tuttavia non costituiva sino ad ora che un'ipotesi, la quale, per quanto potesse apparire verosimile, richiedeva ancora una conferma sperimentale diretta. Tale appunto è stato lo scopo della ricerca di cui diamo ora i risultati.

La separazione del radio-torio dai fanghi di Echaillon ci faceva sperare che l'applicazione del medesimo procedimento (3) ad un sale di torio potesse servire ad estrarre, almeno in parte, il radio-torio che si riteneva essere in esso contenuto.

Furono perciò fatti ripetuti tentativi aggiungendo alla soluzione di varie centinaia di grammi di nitrato e cloruro di torio della Casa de Haen, delle quantità più o meno grandi di nitrato o cloruro di calcio e facendo poi precipitare il calcio sotto forma di solfato. Benchè il solfato di calcio che precipita dalla soluzione cloridrica dei sedimenti di Echaillon trascini la totalità del radio-torio che trovasi in essa, purtuttavia la medesima precipitazione, eseguita ripetutamente e nelle più svariate condizioni, in seno ad una soluzione di torio, non ha mai dato i risultati che sembravano doversi logicamente aspettare.

Le soluzioni di nitrato e di cloruro di torio sciolgono notevoli quantità di solfato di calcio, ed il più delle volte si è ottenuto un precipitato di solfato di torio, il quale, in quelle condizioni, era meno solubile del solfato di calcio.

(1) Rendic. R. Acc. d. Lincei, XV, 1° sem. 1906, pag. 328 e pag. 349.

(2) Congrès Intern. de Radiologie. Liège 1905.

(3) Rendic. R. Acc. d. Lincei, XV, 1° sem. 1906, pag. 497.

Aggiungendo dell'alcool (vedi procedimento per estrazione del radio-torio dai sedimenti) alle soluzioni contenenti:

$$Ca . Th . H_2 SO_4 . HNO_3 . HCl \quad e \quad Ca . Th . HCl . H_2 SO_4$$

non si è potuto ottenere sino ad ora alcun precipitato dimostrante lo stato di equilibrio della soluzione. Quel che si è potuto constatare è che l'equilibrio varia moltissimo con la temperatura e con la concentrazione dei componenti.

Neanche aggiungendo una piccola quantità di ossalato ammonico ad una soluzione di nitrato di torio e cloruro di calcio, si ottenne alcun risultato. Il precipitato non presentava infatti una notevole attività.

Fu quindi fatta una serie di tentativi per vedere se il ferro ed il platino allo stato colloidale avessero la proprietà di trascinare la sostanza attiva, ma senza risultato. Così pure non condusse a nessun risultato l'applicazione a soluzioni di torio di varia concentrazione di un metodo suggeritoci dal prof. Trillat, metodo basato sulla proprietà che hanno certi precipitati organici di trascinare certe sostanze contenute allo stato di tracce in soluzioni saline.

Furono pure fatti numerosi tentativi per raggiungere la separazione per via elettrolitica. Questi tentativi, benchè non abbiano raggiunto lo scopo che ci eravamo prefissi, ci hanno condotto alla constatazione di alcuni fatti degni di nota riguardanti la separazione dei prodotti di trasformazione del torio, che verranno esposti in un'ulteriore Nota.

Finalmente fu da noi tentato un metodo basato sulla proprietà che ha il radio-torio di essere trascinato da un precipitato di solfato di bario prodotto nella sua soluzione. A 100 grammi di nitrato di torio in soluzione molto concentrata vennero aggiunti prima 10 grammi di cloruro di bario, ed in seguito una quantità di acido solforico sufficiente a precipitare la totalità del bario. Il precipitato tuttavia non si produsse, rimanendo la soluzione limpida per molti giorni. Il liquido venne quindi riscaldato ed agitato, ed in tal modo finalmente fu possibile ottenere dapprima un lieve intorbidamento e finalmente una precipitazione di parte del bario sotto forma di solfato.

Questo solfato di bario mostrava, appena separato dalla soluzione, un'attività intensa, considerevolmente superiore a quella del suo peso di idrato di torio in equilibrio radioattivo. Quest'attività incominciò a decrescere seguendo dapprima la legge caratteristica della disattivazione del torio X, ma poi scostandosene sempre più, finchè, dopo circa tre settimane, l'attività del solfato di bario si mantenne sensibilmente costante.

Rimaneva peraltro da vedere se questa attività residua non dovesse attribuirsi a torio che fosse stato eventualmente trascinato dal precipitato di solfato di bario, giacchè il potere radioattivo di quest'ultimo era, a questo punto, inferiore a quello di un ugual peso di idrato di torio. Detto solfato venne perciò convertito in carbonato mediante fusione con carbonato sodico.

La soluzione dei solfati così formati, come pure le acque di lavaggio, trattate con ammoniaca, non diedero precipitati notevolmente attivi. La soluzione cloridrica dei carbonati insolubili in acqua diede invece, mediante ammoniaca, un tenue precipitato di alcuni centigrammi d' idrato di torio, contenente tracce di ferro, il quale appena preparato, presentava un'attività circa 10 volte superiore a quella dell'idrato di torio allo stato di equilibrio radioattivo; coll'andare del tempo quest'attività crebbe, mentre in pari tempo si manifestava il potere emanante che in principio era minimo. L'attività finale di questo prodotto si può ritenere pari a 30 unità toriche.

Tale attività è di tipo torio puro; non esiste infatti traccia apprezzabile di un'attività di tipo radio o attinio ([1]).

Visto l'esito di quest'esperienza, venne deciso di ripeterla in grande, adoperando all'uopo sei chilogrammi di nitrato di torio, nella speranza di poter in tal modo, oltrecchè confermare il risultato già raggiunto, anche ottenere dei prodotti abbastanza attivi da permettere uno studio più completo delle proprietà fisiche e chimiche del nuovo elemento.

I sei chilogrammi di torio vennero sciolti in circa quattro litri d'acqua; alla soluzione vennero aggiunti circa 60 grammi di idrato di bario e poi la quantità corrispondente di acido solforico. A freddo, come già nel caso dei 100 gr., non si potè osservare alcun precipitato. Riscaldando il liquido quasi all'ebollizione ed agitandolo vivamente per lungo tempo fu possibile ottenere la precipitazione di circa gr. 30 di solfato di bario, i quali vennero raccolti ed accuratamente lavati con acqua, in modo da eliminare il nitrato di torio che poteva essere stato trascinato.

Questi solfati presentavano, nei primi giorni successivi alla loro preparazione, un'attività considerevole. Questa attività andò tuttavia scemando col tempo, e le misure eseguite su una piccola porzione della massa totale del precipitato mostrarono che la legge di decremento era in principio simile a quella propria del torio X. Dopo un certo tempo tuttavia, come era stato per il caso dei solfati ottenuti dai 100 gr., la disattivazione andò sempre più scostandosi dalla legge suddetta, finchè, dopo un mese circa, si potè constatare che l'attività del precipitato, ridotta ad una piccola frazione del suo valore primitivo, si manteneva costante.

I solfati vennero quindi fusi con carbonato sodico ed il residuo insolubile in acqua, dopo essere stato diligentemente lavato, venne sciolto in acido cloridrico e trattato con ammoniaca, avendo cura che l'anidride carbonica dell'aria non potesse reagire formando carbonato di bario.

In tal modo fu ottenuto qualche milligrammo di idrato, evidentemente in massima parte di torio, il quale appena separato presentava un'attività

([1]) Questi risultati vennero da noi consegnati in un plico suggellato, depositato presso la R. Accademia dei Lincei in data 4 marzo 1906.

pari a circa 1000 unità toriche (sebbene fosse quasi del tutto privo di potere emanante), ma che coll'andar del tempo, ha acquistato una attività ed un potere emanante che si possono ritenere all'incirca 5000 volte superiori a quelli di un ugual peso di idrato di torio, allo stato di equilibrio radioattivo, ottenuto dallo stesso nitrato adoperato nell'esperienza.

Anche in questo caso furono eseguite accurate misure per accertare se parte almeno di quest'attività fosse da attribuirsi a tracce di radio o di attinio; dall'esito di queste prove risulta in modo evidente che l'ipotesi suddetta dev'essere definitivamente abbandonata.

Conclusione.

Da ciò che precede rimane direttamente provato che *i sali di torio devono la loro attività alla presenza di tracce di un elemento intensamente attivo, il radio-torio.*

Questo elemento, benchè sia dotato di proprietà chimiche molto simili a quelle del torio medesimo, può venire da questo parzialmente separato mediante le operazioni descritte sopra.

Resta pertanto aperto il quesito se il radio-torio sia o no un prodotto di trasformazione del torio. Un modo per accertarlo sarebbe di poter ottenere del torio privo di radio-torio, e vedere se esso va gradatamente acquistando delle proprietà radio attive.

A tal uopo bisognerebbe disporre di un preparato di torio al quale fosse stata asportata una quantità di radio-torio sufficiente a diminuirne l'attività in modo sensibile. Si è per ora ben lontani da un tale risultato; nelle operazioni da noi eseguite sui sei chilogrammi di nitrato di torio si può considerare che il radio-torio separato corrisponda alla quantità totale contenuta in una diecina di grammi di torio al massimo, vale a dire che si è potuto estrarre dalla massa una quantità dell'ordine del millesimo di quella totale contenutavi.

Aggiungeremo che sono ora in corso varie esperienze intorno alla proprietà del radio-torio; un preparato di radio-torio nel quale il torio non esiste in quantità apprezzabile è stato tempo fa chiuso ermeticamente entro una campana munita di un elettroscopio, e delle misure della ionizzazione dell'aria nell'interno della campana vengono eseguite di quando in quando allo scopo di vedere se sia possibile accertare una qualche diminuzione nell'attività di questo corpo. È chiaro che una diminuzione di attività, tenuto conto della costanza dell'attività dei sali di torio, sarebbe una prova che il radio-torio è effettivamente un prodotto di trasformazione del torio.

Un'altra delle esperienze in corso è destinata a stabilire se il radio-torio ed i suoi successivi prodotti di trasformazione diano origine, come termine della loro disintegrazione, ad elio, o ad un altro qualunque dei gas rari: Sir William Ramsay ha osservato la presenza di notevoli quantità di

elio nel minerale torianite dal quale Hahn ha estratto del radio-torio. Ma la torianite contiene anche del radio, per cui la constatazione di Ramsay non basta a stabilire se l'elio si debba considerare come un prodotto finale della disintegrazione, oltrechè del radio, anche del radio-torio.

Ci sia finalmente lecito il ringraziare sentitamente il prof. Balbiano il quale ha messo a nostra disposizione il suo laboratorio, ed il prof. Sella il quale ci è stato largo di preziosi consigli durante il corso di queste ricerche.

Fisica. — *Sulla sensibilità del detector magneto-elastico* [1]. Nota di L. Tieri, presentata dal Corrispondente A. Sella.

Nel 1858 G. Wiedemann [2] trovò che un filo di ferro, magnetizzato circolarmente, acquista una magnetizzazione longitudinale quando viene torto: in seguito [3] egli ne determinò il ciclo d'isteresi magneto-elastico corrispondente.

Recentemente H. Gerdien [4] ha trattato lo stesso problema, determinando l'influenza che ha la torsione sul momento magnetico dei fili di nickel e di ferro magnetizzati circolarmente.

In una mia precedente Nota [5] ho riferito sulla grande sensibilità che acquista il detector magneto-elastico quale rivelatore di onde hertziane, quando si tiene magnetizzato circolarmente il fascio di fili di ferro; e nel presente lavoro ho ricercato la dipendenza di tale sensibilità dalla forma del ciclo. Per far ciò, ho determinato il ciclo d'isteresi magnetica per torsione d'un filo di ferro magnetizzato circolarmente, riportando come ascisse gli angoli di torsione e come ordinate i momenti magnetici dati da un magnetometro astatico a riflessione. Mentre si ripercorreva lo stesso ciclo, un telefono indicava, in ogni punto di questo, la sensibilità del filo quale rivelatore di onde elettro-magnetiche. — I risultati ottenuti sono i seguenti:

1° La sensibilità d'un filo di ferro alle onde hertziane, quando gli si fa percorrere un determinato ciclo d'isteresi magnetica per torsione, dipende dalla inclinazione sull'asse delle ascisse della curva che chiude il ciclo, e precisamente aumenta con l'aumentare di detta inclinazione, come per cicli puramente magnetici già è noto avvenire [6]. E siccome una magnetizzazione circolare del filo di ferro ha per effetto di aumentare di molto

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisica nella R. Università di Roma.
(2) Elektrizität, vol. 3°, pag. 671.
(3) Ann. der Physik, 1886, vol. 27, pag. 376.
(4) Ann. der Physik, 1904, vol. 14, pag. 51.
(5) Rend. Acc. lei Lincei, 1906, 1° sem., pag. 164.
(6) Wilson, *Report of the British Association at Belfast*, 1902.

detta inclinazione, resta spiegata l'influenza della magnetizzazione circolare nel detector magneto-elastico.

2° Tenendo magnetizzato circolarmente il filo di ferro con corrente che non lo riscaldi sensibilmente e costruendo il ciclo d'isteresi magnetica per torsione, entro determinati limiti, l'area di esso ciclo è relativamente grande, e l'inclinazione della curva che la limita è grande per gli angoli di torsione, piccola per quelli di detorsione. Aumentando l'intensità della corrente magnetizzante, detta area va diminuendo, ed esiste una corrente per la quale i due rami del ciclo quasi coincidono assumendo un andamento pressochè rettilineo. Anche in questo caso il filo è sensibile alle onde e la sensibilità si mantiene quasi costante lungo tutto il percorso. È da osservare però che per correnti molto intense lo studio dei cicli d'isteresi si complica, in quanto entra in giuoco il riscaldamento del filo di ferro.

3° La sensibilità d'un filo di ferro magnetizzato circolarmente, quale rivelatore di onde elettriche, dipende anche dalla tensione a cui esso è sottoposto; e precisamente col crescere del peso tensore, prima cresce, raggiunge un massimo e poi diminuisce.

Cristallografia. — *Studio cristallografico di alcuni sali doppi dell'idrazina* (1). Nota del dott. Francesco Ranfaldi, presentata dal Socio G. Struever.

Sali doppî di cloruro rameico e di cloridrato di idrazina.

Il prof. A. Ferratini ed il dott. A. Laganà ottennero (2) questi due sali, i quali derivano l'uno dall'altro e dal colore in cui cristallizzano furono fra loro distinti in *sale azzurro* e *sale verde*.

Sale doppio azzurro di cloruro rameico e di cloridrato di idrazina.

$$CuCl_2 . 2N_2H_5Cl . 2H_2O .$$

Si ebbe dopo lunga esposizione all'aria dalle acque madri concentrate a moderata temperatura e provenienti dall'azione diretta del cloruro rameoso sulla soluzione acquosa del cloridrato di idrazina. Si ottenne pure, assieme ad altri prodotti, per azione diretta del cloruro rameico sul cloridrato di idrazina.

Fonde, con decomposizione, a 87°-88°.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Messina.

(2) A. Ferratini ed A. Laganà, *Su alcuni sali doppî dell'idrazina*. Messina (tipografia Toscano, agosto 1904).

Sistema cristallino: *monoclino*

$$a : b : c = 1{,}26546 : 1 : 1{,}85623$$
$$\beta = 67^\circ . 17' . 49'' .$$

Forme observate:

$\}001\{$, $\}101\{$, $\}\bar{3}01\{$, $\}110\{$, $\}\bar{4}49\{$, $\}\bar{8}89\{$

Combinazioni osservate:

1ª $\}001\{$, $\}101\{$, $\}110\{$, $\}\bar{4}49\{$ rarissima
2ª $\}001\{$, $\}101\{$, $\}110\{$, $\}\bar{4}49\{$, $\}\bar{3}01\{$ solo in alcuni cristalli
3ª $\}001\{$, $\}101\{$, $\}110\{$, $\}\bar{4}49\{$, $\}\bar{3}01\{$, $\}\bar{8}89\{$ (v. fig. 1).

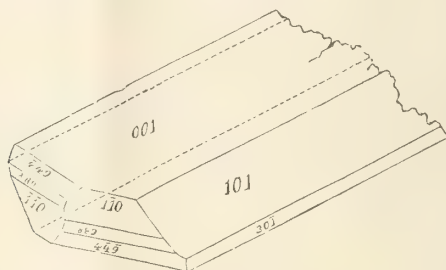



Fig. 1.

Angoli	N.	Misurati		Calcolati	Differenze esp. — calc.
		Limiti	Medie		
(001) : (1$\bar{1}$0)	12	75°.22′— 75°.36′	75°.27′ 1/2	—	—
(110) : (101)	5	54. 11 — 54. 42	54. 23	—	—
(110) : ($\bar{1}$10)	3	81. 3 — 81. 16	81. 10	—	—
(110) : ($\bar{4}$49)	5	70. 33 — 70. 47	70. 41 1/2	70°.41′ 3/4	— 0′ 1/4
(110) : ($\bar{8}$89)	2	73. 32 — 73. 43	73. 37 1/2	73. 47 3/4	— 10 1/4
(110) : (88$\bar{9}$)	6	28. 35 — 29. »	28. 47 1/2	28. 54 1/4	— 6 3/4
(110) : (30$\bar{1}$)	6	50. 36 — 50. 47	50. 40	50. 39	1 »
(30$\bar{1}$) : (88$\bar{9}$)	2	56. 27 — 56. 39	56. 33	56. 38 1/2	— 5 1/2
(88$\bar{9}$) : (101)	2	77. 45 — 77. 59	77. 52	78 10 1/4	— 18 1/4
(88$\bar{9}$) : ($\bar{8}$89)	2	80. 40 — 80. 53	80. 46 1/2	81. 3 1/2	— 17 »
(88$\bar{9}$) : (44$\bar{9}$)	6	23. 3 — 23. 35	23. 17 1/2	23. 17 1/4	0 1/4
(449) : ($\bar{4}$49)	2	102. 37 — 102. 42	102. 39 1/2	103. 11 1/2	— 32 »
(44$\bar{9}$) : (30$\bar{1}$)	3	67. 35 — 67. 46	67. 40	67. 39 1/4	0 3/4
(30$\bar{1}$) : (101)	10	39. 20 — 39. 33	39. 25 1/4	39. 24 1/2	0 3/4
(101) : (001)	11	40. 34 — 40. 52	40. 43 3/4	40. 49 3/4	— 6 »
(101) : ($\bar{4}$49)	1	—	81. 57	81. 52 3/4	4 1/4

I cristallini si presentano costantemente terminati da una sola estremità, perchè impiantati, con disposizione radiale, attorno ad un solo centro di cristallizzazione.

Essi sono sempre allungati nel senso dell'asse [010], ed alquanto schiacciati secondo }001{, essendo ognora questa la forma predominante su tutte le terminali e sulle altre della zona [010], nella quale abbastanza sviluppata si presenta la }101}, mentre la {$\bar{3}$01{, che qualche volta è rappresentata da una sola faccia, mostrasi sempre subordinata alla {101{, e spesse volte tanto ristretta, che al goniometro si scorge come una sottilissima lista brillante, non riflettente immagini. Delle forme terminali prevale sempre la }110{, seguita dalla }$\bar{4}$49{ e }$\bar{8}$89{, le quali qualche volta sono pressochè egualmente sviluppate, in qualche rarissimo caso la seconda predomina sulla prima, ma il più delle volte ne è subordinata e spesso tanto ristretta da non riflettere immagine di sorta.

Tutte le facce si presentano piane e splendenti e, in generale, riflettono immagini semplici, più o meno nette, ad eccezione di quelle del pinacoide }001{, le quali talora per diedria riflettono due immagini la cui distanza non supera quasi mai i 20'.

Sfaldatura facile e perfettissima secondo }21$\bar{1}${.

I cristalli, appena preparati, sono di un bel colore azzurro, a splendore vitreo e trasparenti, però, in contatto dell'aria, dopo qualche giorno perdono gradatamente lo splendore e la trasparenza, gli spigoli si arrotondano, le facce diventano scabre ed assumono definitivamente un colore bruno, su cui persistono, per alcuni giorni, delle macchie di colore verde-pistacchio.

Sale doppio verde di cloruro rameico e di cloridrato di idrazina.

$$CuCl_2 . N_2H_5Cl . \frac{1}{2}H_2O .$$

Si ottiene [1] lasciando decomporre lentamente, durante molti giorni, il sale doppio azzurro, entro le proprie acque madri. Si svolge azoto ed a poco a poco si formano cristalli verdi, che, a cristallizzazione bene avviata, si separano con pinzette dal rimanente composto azzurro.

Punto di fusione, con decomposizione, 149°-150°.

Sistema cristallino: *trimetrico*, *emiedrico a facce inclinate*

$$a : b : c = 1,20272 : 1 : 2,53515 .$$

Forme osservate:

}001{ , }101{ , }110{ , x }$\bar{1}\bar{1}\bar{1}${

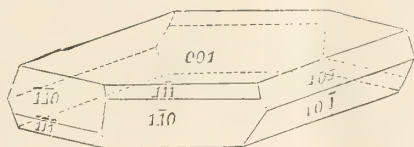



Fig. 2.

Combinazione unica: }001{ , }101{ , }110{ , x }$\bar{1}\bar{1}\bar{1}${ (v. fig. 2).

[1] A. Ferratini ed A Laganà, loc. cit.

Angoli	N.	Misurati		Calcolati	Differenze esp. — calc.
		Limiti	Medie		
(110) : ($\bar{1}$10)	2	79°. 26′ — 79°.32′	79° 29′	—	—
(110) : (101)	6	54. 32 — 54 50	54. 43	—	—
(110) : (11$\bar{1}$)	2	16. 45 — 16. 52	16. 48 $^1/_2$	16°.52′ $^1/_4$	— 4′
(11$\bar{1}$) : (10$\bar{1}$)	3	46. 50 — 47. 40	47. 18	47. 22 $^3/_4$	— 4 $^3/_4$
(101) : (001)	4	64. 21 — 64. 51	64. 36	64. 37 $^1/_4$	— 1 $^1/_4$
(101) : (11$\bar{1}$)	1	—	64. 40	64. 38 $^1/_4$	1 $^3/_4$

Tutte le forme presentano facce pressochè equidimensionali, perciò i cristalli sono abbastanza regolari, alquanto allungati nel senso dell'asse [010] e schiacciati secondo }001{ pinacoide largamente predominante su tutte le altre forme e seguìto, in ordine decrescente, dai prismi }110{ e }101{. La {111} si è presentata sempre nella forma tetraedrica, per cui ho dovuto ammettere che la sostanza è dotata di emiedria a facce inclinate. Questa forma è ognora subordinata al prisma }110{ e spesso si mostra con facce assai ristrette.

In quanto alla perfezione delle facce si notò che queste in generale splendono poco e riflettono immagini deboli, a contorni poco decisi.

Sfaldatura perfetta secondo }110{.

I cristalli sono di colore verde-smeraldo, a splendore vitreo e trasparenti, se preparati di fresco, ma lasciati in contatto dell'aria, dopo alcuni giorni perdono gradatamente lo splendore e la trasparenza ed assumono un colore verde-pistacchio.

Il piano degli assi ottici è parallelo a (001): la bisettrice acuta ⊥ a (010). Le osservazioni fatte sui cristalli del sale verde non lasciano alcun dubbio sulla designazione del sistema cristallino; non è così per i cristalli del sale azzurro. Difatti, come può rilevarsi dal quadro di questo sale, i valori angolari trovati sugli spigoli delle forme }301{ }101{ e }101} }001{ sono abbastanza vicini, giacchè la loro differenza si mantiene sempre al di sotto di 1° $^1/_2$; d'altra parte, essendo tutti gli individui impiantati, riuscì impossibile rilevare la disposizione delle facce terminali delle due estremità; perciò si potrebbe obbiettare, se anzichè assegnare i cristalli al tipo monoclino, non si avrebbe dovuto riferirli invece al trimetrico, ammettendo come pel sale verde, un'emiedria a facce inclinate; e tale obbiezione sarebbe ancora più avvalorata dal fatto, che, per la piccolezza dei cristalli, non si potè tentare alcuna indagine ottica, la quale avrebbe potuto guidarci con sicurezza alla designazione del sistema cristallino.

Pertanto credo opportuno esporre in base a quali considerazioni ho classificato i cristalli del sale azzurro.

Anzitutto sopra sei individui misurati ho trovato per gli spigoli suddetti i seguenti valori:

Angoli	Cristalli					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI
(001) : (101)	40°.48′	40°.42′ 1/2	40°.40′	40°.47′	40°.52′	40°.35′
(101) : (30$\bar{1}$)	39. 24	39. 21 1/2	39. 28 1/2	39. 24	39. 29	39. 20
Differenza . . .	1. 24	1. 21	1. 11 1/2	1. 23	1. 23	1. 15
(00$\bar{1}$) : ($\bar{1}$0$\bar{1}$)	40°.43′	40°.49′	40°.34′	40°.43′	—	40°.48′
($\bar{1}$0$\bar{1}$) : ($\bar{3}$01)	39. 33	39. 22	39. 23	39. 27	—	—
Differenza . . .	1. 10	1. 27	1. 11	1. 16	—	—

Da cui si ha che la variabilità della differenza dei valori angolari, non è tale da farci ammettere che questa differenza sia dovuta ad accidentale irregolarità di facce.

Inoltre, avendo accuratamente osservato l'aspetto fisico delle facce terminali, l'ho trovato pressochè uguale per tutte.

Infine, l'abito morfologico di cristalli si presenta a tipo schiettamente monoclino.

Pertanto ho creduto di bene appormi riferendo i cristalli del sale azzurro al sistema monoclino, tenendo stretto conto delle misure ottenute, anzichè al trimetrico, nel quale caso avrei dovuto fondare il calcolo su medie di valori angolari distanti, se considerati come trovati su angoli corrispondenti, ed a differenze troppo costanti.

Sale doppio di bromuro rameoso — Bromidrato e cloridatro di idrazina.

$$3CuBr . N_2H_5Br . N_2H_5Cl .$$

Questa sostanza fu ottenuta, insieme ad altri prodotti, dal prof. A. Ferratini [1], facendo reagire a caldo il cloridrato di idrazina sul bromuro rameico.

Fonde, a stato pastoso, a 145°-147°.

Sistema cristallino: *dimetrico*

$$c = 1,71244 .$$

Forme observate:

$$\{001\} , \{101\} , \{201\} , \{110\} .$$

([1]) Ancora inedito.

Combinazioni osservate:

1ª {001} , {101}

2ª {001} , {101} , {110} rara (v. fig. 3)

3ª {001} , {101} , {110} , {201} poco frequente (v. fig. 4).

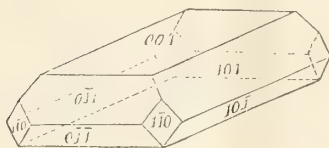



Fig. 3.

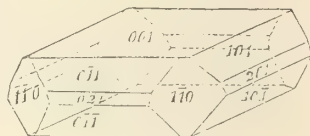



Fig. 4.

Angoli	N.	Misurati		Calcolati	Differenze esp. — calc.
		Limiti	Medie		
(001) : (101)	13	59°.28′ — 59°.54′	59°.43′	—	—
(101) : (011)	5	75. 16 — 75. 21	75. 18 ³/₄	75°.16′	2′.³/₄
(101) : (110)	5	52. 11 — 52. 31	52. 20 ³/₄	52. 22	— 1. ¹/₄
(101) : (201)	2	13. 41 — 13. 52	13. 46 ¹/₂	14. » ¹/₂	— 14. »
(201) : (011)	1	—	81. 58	81. 52 ¹/₂	5 ¹/₂
(201) : (110)	1	—	47. 30	47. 15 ¹/₄	14.³/₄
(110) : (Ī10)	1	—	90. 1	90. »	1. »
(110) : (001)	2	89. 42 — 90. 18	90. »	90. »	» »

I cristalli si presentano irregolarmente associati, ad eccezione di pochissimi i quali si trovano isolati in fondo al cristallizzatoio.

Si potrebbero distinguere due tipi, presentandosi taluni alquanto allungati secondo [010], talchè mostrano un aspetto trimetrico (v. fig. 3), altri egualmente sviluppati secondo i due assi [010] e [100] (v. fig. 4).

La base predomina sempre largamente su tutte le altre forme ed è seguìta, con successione decrescente, dalla bipiramide {101}, dal prisma {110} e dalla piramide {201} le cui facce sono sempre subordinate a quelle della {101} e spesse volte tanto ristrette, che, pur mostrandosi brillanti al goniometro, non riflettono immagini.

Salvo rare eccezioni, le facce della bipiramide {101} adiacenti alla {001} sono più estese delle corrispondenti adiacenti alla {00Ī}; quelle del prisma {110} hanno estensione variabile nei diversi cristalli, e quelle della {201} si mostrano inegualmente estese anche sullo stesso individuo.

In tutti i cristalli osservati non ho mai trovato la piramide {20Ī}, perciò essi apparterrebbero alla classe 14ª (*ditetragonal-pyramidale*) del Groth.

Tutte le facce si mostrano piane, però splendono poco e riflettono immagini semplici, ma deboli ed a contorni indefiniti.

Non mi fu possibile osservare sfaldatura distinta; pare ne esista una secondo la base.

Frattura vitrea.

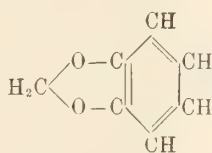
I cristalli, appena tolti dalle acque madri, si presentano incolori, a splendore vitreo e trasparenti, ma per l'azione degli agenti atmosferici acquistano ben presto splendore madreperlaceo e dopo qualche giorno diventano opachi e di colore verde-pomo.

Un cristallino osservato nella direzione dell'asse [001] a luce parallela presentasi monorifrangente, a luce convergente mostra nettamente distinta la figura d'interferenza caratteristica delle sostanze monoassi.

Doppia rifrazione piuttosto enegica e positiva.

Chimica. — *Sulla metilenpirocatechina e alcuni suoi derivati* [1]. Nota di Efisio Mameli, presentata dal Socio E. Paternò.

Il safrolo, l'isosafrolo, il piperonal, l'apiolo e tutti i composti che ne derivano, contengono, come nucleo fondamentale comune, un corpo a funzione eterea, la metilenpirocatechina:

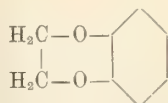
```
                  CH
          O—C  /    \ CH
 H2C <        ||     |
          O—C  \    / CH
                  CH
```

la quale, per tale fatto, acquista notevole importanza nel gruppo di queste interessanti sostanze odorose.

In occasione delle sue belle ricerche sugli eteri della pirocatechina, Moureu, avendo appunto rilevato l'importanza che presentava la metilenpirocatechina, aveva cercato di prepararla e, dopo aver tentato invano di far reagire il triossimetilene sulla pirocatechina, era riuscito nel suo intento, trattando il derivato bisodico di questo difenolo con ioduro di metilene [2]. Ma questa preparazione si presentò molto difficile e, in qualunque condizione venisse eseguita, dava sempre rendimenti cattivi, che impedirono a Moureu di continuare lo studio di questa sostanza. Questo risultato è dovuto, secondo l'autore alla difficoltà di formazione dell'anello biossigenato pentagonale, esistente nella metilenpirocatechina, giacchè l'omologo superiore,

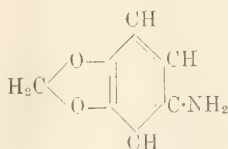
[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Cagliari. Maggio 1906.

[2] Bull. de la Soc. chim. de Paris, 1896, *15*, 388, 654; Ann. de Chimie et de Phys., 1899, *18*, 103.

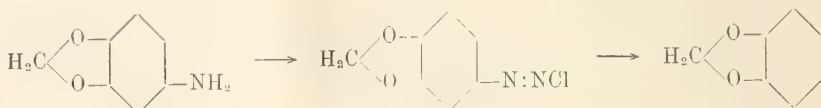
l'etilenpirocatechina, che contiene invece un anello biossigenato esagonale,

$$\begin{matrix} H_2C-O- \\ | \\ H_2C-O- \end{matrix}\!\!\bigcirc$$

fu, al contrario, ottenuto facilmente, dallo stesso Moureu, con una reazione analoga.

Per isfuggire a questa difficoltà, pensai di tentare la preparazione della metilenpirocatechina, partendo da un corpo, in cui già preesistesse l'anello pentagonale biossigenato. A questo scopo, mi sono rivolto all'aminometilenpirocatechina:

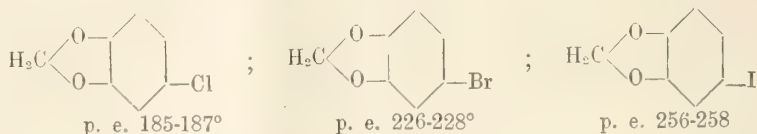
$$H_2C{<}^{O-}_{O-}C_6H_3(CH)(CH)(C\cdot NH_2)(CH)$$

di cui recentemente ho completato lo studio ([1]), e di cui mi era proposto di preparare i prodotti derivati per diazotazione.

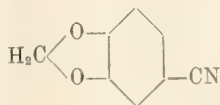
Dal diazoniosale, ottenuto da quest'amina, si doveva, per riduzione, passare all'idrocarburo corrispondente, il quale doveva essere appunto identico alla metilenpirocatechina:

$$H_2C{<}^{O-}_{O-}C_6H_3-NH_2 \longrightarrow H_2C{<}^{O-}_{O}C_6H_3-N:NCl \longrightarrow H_2C{<}^{O-}_{O-}C_6H_4$$

Con questo metodo appunto, ho potuto ottenere la metilenpirocatechina e constatarne i caratteri eguali a quelli indicati da Moureu.

Ho inoltre potuto preparare, applicando la reazione di Sandmeyer al diazioniosale ottenuto dalla stessa amina, il cloro-, il bromo-, e l'iodioderivato della metilenpirocatechina, che non erano ancora noti, e che hanno punti di ebollizione regolarmente crescenti:

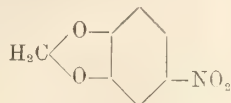
$$H_2C{<}^{O-}_{O-}C_6H_3-Cl \;;\quad H_2C{<}^{O-}_{O-}C_6H_3-Br \;;\quad H_2C{<}^{O-}_{O-}C_6H_3-I$$

p. e. 185-187° p. e. 226-228° p. e. 256-258

e inoltre il cianoderivato:

$$H_2C{<}^{O-}_{O-}C_6H_3-CN$$

che era stato ottenuto con metodo indiretto.

([1]) Rendiconti Accad. Lincei, 1905, *14*, 424; Gazz. chim. ital., 1906, *36*, I, 158.

Per azione dell'acido nitrico d = 1,4, la metilenpirocatechina fornì la nitrometilenpirocatechina:

$$H_2C\begin{matrix}\diagup O-\\ \diagdown O-\end{matrix}C_6H_3-NO_2$$

in cui recentemente (1) aveva stabilito la posizione del gruppo NO_2, e che non era stata ancora preparata per via diretta.

Inoltre la nitrazione della metilenpirocatechina con acido nitrico più concentrato, fornì, con buon rendimento, la dinitrometilenpirocatechina:

$$CH_2 . O_2 . C_6 . H_2 < \begin{matrix} NO_2 \\ NO_2 \end{matrix}$$

anch'essa ottenuta finora con procedimenti indiretti.

Gli alogeno derivati della metilenpirocatechina, a cui ho accennato e che descriverò nella parte sperimentale, mi parvero specialmente importanti, come punto di partenza per tentare la sintesi del safrolo, finora non ottenuta da alcuno, per quanto non siano mancati i tentativi ad essa diretti. Anche le ricerche istituite da me per ottenere la combinazione di alcuno di questi derivati alogenati con i derivati alogenici dell'allile non hanno dato ancora risultati favorevoli, ma continuerò le esperienze e mi riservo di parlarne in altra Nota.

Parte sperimentale.

Per la diazotazione della aminometilenpirocatechina, partii sempre dal cloridrato nella preparazione della metilenpirocatechina e del cloroderivato, mentre usai il solfato nella preparazione del bromo- e dello iodioderivato. I sali usati erano preparati parte in laboratorio, col processo da me indicato precedentemente (2), parte dalla casa Schuchardt di Goerlitz, col processo descritto da Rupe e Majewski (3).

La diazotazione di quest'amina si compie col metodo consueto. Essa avviene facilmente a temperature inferiori a 5°, sia in soluzione solforica, che in soluzione cloridrica. La soluzione del diazoniosale è limpida e di colore giallo-rossastro. È necessario però partire da un'amina perfettamente pura, perchè altrimenti si ha un residuo schiumoso, che resiste alla diazotazione e non sparisce col riposo.

(1) L. c.

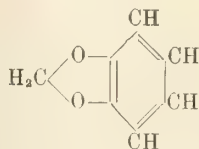
(2) Rend. Accad. Lincei, 1905, *14*, 424; Gazz. chim. ital., 1906, *36*, I, 158.

(3) Ber. Deut. chem. Gesell., *33*, 1900, 3403.

Metilenpirocatechina

(3.4 metilen — 3.4 diossibenzene)

(*in collaborazione con Enrico Boi*)

```
              CH
         O—/\CH
H₂C<       ||  |
         O—\/CH
              CH
```

I primi tentativi eseguiti per ottenere questo etere furono fatti diazotando il solfato di aminometilenpirocatechina in soluzione alcoolica. Però, sia adoperando il nitrito sodico come il nitrito di amile, non si ottiene mai la metilenpirocatechina perfettamente pura, ma sempre mescolata al derivato ossietilico, che si forma contemporaneamente, come dimostrarono i risultati analitici, che portarono a numeri intermedi fra quelli richiesti per i due prodotti.

Si potè invece ottenere pura, riducendo il diazoniosale, in soluzione alcalina concentrata, con cloruro stannoso, secondo la reazione di Friedländer [1].

A gr. 17,4 di cloridrato di aminometilenpirocatechina, sciolti in poca acqua, si aggiunsero 15 cmc. di acido cloridrico concentrato. Si diazotò, a temperatura da 0° a 3° e agitando di continuo, con gr. 8,6 di nitrito sodico, sciolti in pochissima acqua.

Il sale di diazonio così ottenuto, sempre raffreddato esternamente, si versa in una soluz. di gr. 12 di soda in pochissima acqua, in un capace pallone. Si agita a lungo, e poi vi si versano lentamente e sempre agitando gr. 67,5 di cloruro stannoso, sciolti nella quantità sufficiente di soluzione di idrato sodico. Si va formando in seno alla massa una schiuma abbondante, che a mano a mano diminuisce. S'immerge il pallone in bagno ad olio a 140° e si distilla a vapor d'acqua. Si ottengono così delle gocce oleose, che poi riunite si separano dall'acqua con imbuto a rubinetto. L'olio così ottenuto, asciugato su cloruro di calcio, vien distillato per due volte frazionatamente a pressione ordinaria. Dopo una prima porzione scarsa sotto 170°, distilla fra 170-173° un olio incoloro, trasparente, con lieve odore grato, speciale, che è appunto la metilenpirocatechina, le cui proprietà concordano con quelle indicate da Moureu.

Sostanza gr. 0,2644: CO_2 gr. 0,6648, H_2O gr. 0,1178.

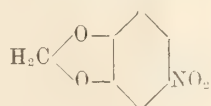
	Trovato %	Calcolato per $C_7H_6O_2$
C	68,57	68,82
H	4,99	4,96

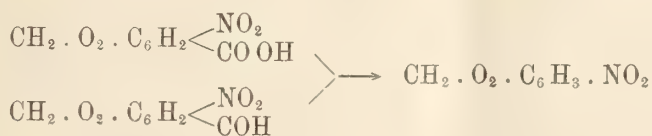
Il rendimento non è abbondante, ma il prodotto si purifica facilmente.

[1] Ber. Deut. chem. Gesell., 1889, *32*, 587; R, 741.

La metilenpirocatechina reagisce energicamente con acido nitrico concentrato. Se questo ha densità superiore a 1,44 la reazione è violentissima e quando si versa la sostanza nell'acido, si ha, anche sotto 0^0, una piccola esplosione, con proiezione della sostanza solida gialla formatasi istantaneamente nella reazione. Si sente subito un odore di nitrobenzina molto marcato. Con acido nitrico d = 1,40 la reazione è più mite; la metilenpirocatechina a contatto con l'acido rimane per un istante oleosa, colorandosi in verde, poi si trasforma in un composto solido, che stenta a sciogliersi e richiede per questo una discreta quantità di acido o un leggero riscaldamento. Tutte le preparazioni che abbiamo fatte, versate poi in un eccesso di acqua, diedero un precipitano giallo, cristallino.

Il prodotto ottenuto con acido nitrico d = 1,40 cristallizza bene dall'alcool e dalla benzina e fonde a 148°, come appunto si richiede per la nitrometilenpirocatechina, a cui va attribuita, per le ragioni esposte nella mia Nota già citata, la formola di costituzione:

$$H_2C\begin{matrix}/O-\\ \backslash O-\end{matrix}C_6H_3 \cdot NO_2$$

Questa sostanza non era ancora stata preparata per via diretta, ma era nota sinora come prodotto di decomposizione. Infatti Jobst e Hesse [1] l'avevano ottenuta nella nitrazione dell'acido piperonilico ed io l'ottenni nella decomposizione col calore dello stesso acido e nella decomposizione con idrato sodico del nitropiperonal [2]:

$$\left.\begin{matrix}CH_2 . O_2 . C_6H_2<^{NO_2}_{COOH} \\ CH_2 . O_2 . C_6H_2<^{NO_2}_{COH}\end{matrix}\right\rangle \longrightarrow CH_2 . O_2 . C_6H_3 . NO_2$$

Il prodotto ottenuto con acido nitrico di densità variabile da 1,44 a 1,52, cristillazzato dall'alcool o dalla benzina, fonde a 101° e si presenta identico alla dinitrometilenpirocatechina:

$$CH_2 . O_2 . C_6H_2<^{NO_2}_{NO_2}$$

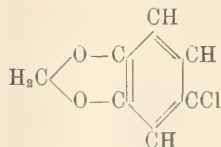
che, anch'essa non era stata ancora ottenuta per via diretta, bensì come prodotto di decomposizione nella stessa reazione di Jobst e Hesse già citata e in altre poche analoghe.

(1) Ber. Deut. chem. Gesell., 1878, *11*, 1031; Ann. Chem. u. Pharm., 1879, *199*, 70, 73
(2) Rend. Acc. Lincei, 1905 *14*, II, 511; Gazz. chim. ital., 1906, *36*, I, 170.

Clorometilenpirocatechina

(1 cloro — 3.4 metilen — 3.5 diossibenzene)

(*in collaborazione con Enrico Boi*)

```
                  CH
         O—C╱  ╲CH
H₂C<     ║     |
         O—C╲  ╱CCl
                  CH
```

Questo corpo fu preparato decomponendo, con il cloruro rameoso, il cloruro di diazoniometilenpirocatechina, ottenuto per diazotazione del cloridrato di aminometilenpirocatechina.

In questa decomposizione, come nelle seguenti, si è seguita talvolta la reazione di Sandmeyer modificata da Gattermann, ma più spesso si è operato secondo il procedimento indicato da Angeli ([1]), con il quale si evita la preparazione della polvere di rame e si prepara il sale rameoso per la azione riducente dell'acido ipofosforoso sul sale rameico.

Il cloridrato d'aminometilenpirocatechina fu diazotato, in soluzione cloridrica, nelle condizioni già indicate. Dopo che la soluzione del diazoniosale ha riacquistata la temperatura dell'ambiente, se ne provoca la decomposizione versandovi la soluzione d'ipofosfito sodico e di solfato di rame sciolti in poca acqua, secondo le indicazioni della reazione di Angeli suddetta. Il liquido diventa rosso bruno, e riscaldando fino all'ebollizione si forma una massa oleosa scura, che si distilla a vapor d'acqua. Le porzioni distillate si riuniscono in imbuto a rubinetto e, dopo riposo, si separa un olio rossiccio, che filtrato e asciugato su cloruro di calcio, fu distillato frazionatamente a pressione ordinaria, per due volte. Dopo piccole quantità di prodotto, a punto di ebollizione inferiore, si ottiene un olio incoloro, che bolle a 185°-187° e che si conserva inalterato.

Sostanza gr. 0,1647: CO_2 gr. 3224, H_2O gr. 0,0544.

Sostanza gr. 0,2400: Ag Cl gr. 0,2186.

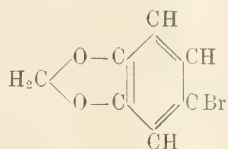
	Trovato %	Calcolato per $C_7H_5O_2Cl$
C	53,39	53,67
H	3,64	3,23
Cl	22,50	22,65

Anche la clorometilenpirocatechina reagisce violentemente con acido nitrico concentrato. Il prodotto della nitrazione, precipitato con un eccesso di acqua, e cristallizzato dall'alcool, si presenta come una polvere gialla p. f. 128°, costituita da un nitroderivato clorurato, che verrà studiato più particolareggiatamente in seguito.

([1]) Gazz. Chim. ital., 1891, *21*, II, 258.

Bromometilenpirocatechina

(1 bromo — 3.4 metilen — 3.4 diossibenzene)

```
                 CH
            O—C／ ＼CH
   H₂C<        ||    |
            O—C＼  ／C Br
                 CH
```

Gr. 18,5 di solfato di aminometilenpirocatechina, in soluzione solforica, furono diazotati a 0° con gr. 10 di nitrito sodico e la soluzione del diazoniosale così ottenuta fu decomposta aggiungendovi dapprima la soluzione acquosa di gr. 37 di bromuro di potassio, indi quella di gr. 7 di ipofosfito sodico e gr. 12,4 di solfato di rame. Distillando al vapor d'acqua, si ottennero gr. 17 di un olio impuro, colorato in giallo-rossastro, che, dopo parecchie distillazioni frazionate, fornisce due porzioni principali. La prima, a pressione ordinaria bolliva a 173-175° e per insufficienza di materiale non fu potuta purificare completamente, ma tuttavia fornì all'analisi cifre molto vicine a quelle richieste per la metilenpirocatechina, di cui possedeva l'aspetto esterno e presentava eguale comportamento con l'acido nitrico.

La seconda più abbondante aveva p. e. 226-228° a pressione ordinaria ed era costituita da un olio di odore acuto, speciale, persistente, che col riposo acquista una leggera tinta paglierina. L'analisi dimostrò che era veramente la bromometilenpirocatechina.

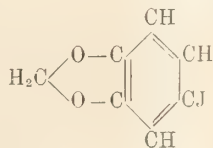
Sostanza gr. 0,2104: Ag Br. gr. 0,1967.

	Trovato °/₀	Calcolato per $C_7O_5H_2Br$
Br	39,79	39,78

È facilmente solubile in benzina, etere, ligroina, meno facilmente in alcool, insolubile in acqua. Con acido solforico concentrato si colora istantaneamente in rosso carminio, che ben presto va trasformandosi in scuro fino al nero. Reagisce energicamente con acido nitrico concentrato.

Iodiometilenpirocatechina

(1 bromo — 3.4 metilen — 3.4 diossibenzone)

```
                 CH
            O—C／ ＼CH
   H₂C<        ||    |
            O—C＼  ／CJ
                 CH
```

Vien preparata, diazotando nelle stesse condizioni già indicate per la bromometilenpirocatechina, il solfato dell'aminometilenpirocatechina, e decomponendo la soluzione del diazoniosale così ottenuta con le qualità volute di

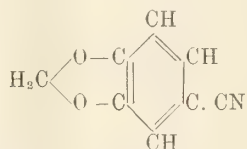
ioduro potassico, ipofosfito sodico e solfato di rame. L'olio impuro, ottenuto dalla distillazione al vapor d'acqua, fu, nelle prime preparazioni, distillato frazionamente a pressione ridotta e fornì principalmente un olio incoloro p. e. 156-157° a 30 mm. di pressione, che distillò inalterato anche a pressione ordinaria alla temperatura di 257-258°. Nelle successive preparazioni si eseguì il frazionamento sin dal principio a pressione ordinaria e si ottenne oltre il prodotto p. e. 257-258°, una minore quantità di olio p. e. 173-176°, simile a quello ottenuto nella precedente preparazione.

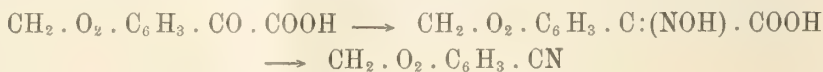
L'olio p. e. 257-258°, che è il prodotto principale della reazione, fornì all'analisi le cifre richieste per la iodiometilenpirocatechina.

Sostanza gr. 0,2737: Ag I gr. 0,2657

	Trovato %	Calcolato per $C_7H_5O_2I$
J	50,94	51,17

Nitrile dell'acido piperonilico

$$H_2C\langle{}^{O-C}_{O-C}\rangle\ \text{(anello: CH, CH, C.CN, CH)}$$

Era già noto, perchè ottenuto per altra via da Garrelli [1], per decomposizione dell'ossima dell'acido piperonilchetonico:

$$CH_2.O_2.C_6H_3.CO.COOH \longrightarrow CH_2.O_2.C_6H_3.C:(NOH).COOH$$
$$\longrightarrow CH_2.O_2.C_6H_3.CN$$

da Angeli e Rimini [2] per azione del nitrito sodico sul nitropiperilacetone, da Marcus [3] e da Rupe e Majewski [4] per azione dell'anidride acetica sulla piperonalossima.

Io l'ho ottenuto per decomposizione con cianuro di potassio e solfato di rame della soluzione del diazoniosale, preparata diazotando il solfato di aminometilenpirocatechina, nelle condizioni già accennate. Cristallizza dall'acqua in aghi p. f. 94-95°, secondo le indicazioni dei precedenti autori.

(1) Gazz. chim. ital., 1890, *20*, 698.
(2) Gazz. chim. ital., 1895, *25*, II, 205.
(3) Ber. Deut. chem. Gesell., 1891, *24*, 3656.
(4) Ber. Deut. chem. Gesell., 1900, *33*, 3403.

Chimica. — *Sul potenziale elettrolitico di alcuni perossidi.* Nota di ARRIGO MAZZUCCHELLI e CESARE BARBERO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Se diamo uno sguardo generale ai valori riportati nella precedente Nota [1], vediamo che i potenziali non sono interamente costanti, e mostrano certe oscillazioni, sia col tempo, sia da un elettrodo all'altro. La cosa non è nuova; fu già osservata nel primo lavoro dello Smale, dove i varî potenziali presentavano divergenze di qualche centesimo di Volta, fu confermata poi in tutti i lavori successivi, e si può considerare quasi come una caratteristica dei perossidi. La ragione se ne può trovare nella doppia capacità di reagire, come ossidante e come riducente, che hanno questi perossidi, e nella influenza opposta che devono esercitare questi processi antagonisti sul potenziale definitivo [2].

Astrazion fatta da queste irregolarità, la prima questione che è da farsi, nello studio dei potenziali di ossidazione, è se in essi sia soddisfatta la relazione tra il potenziale E e le concentrazioni C, c delle due forme di ossidazione, quale è voluta dalla formola del Nernst $E = \pi + k \log \frac{C}{c}$. Le due forme di ossidazione, nel caso attuale, sarebbero il sale di tipo ordinario e il persale, e appunto per riconoscerlo abbiamo, in alcuni casi (solfato di titanio, fluotitanato ammonico, fluoperossimolibdato potassico) eseguito misure su miscugli dei due sali, o aggiunto al sale normale quantità variabili di H_2O_2. L'esistenza di una simile relazione non è risultata, dentro i limiti degli errori sperimentali, dai valori iniziali, mentre d'altra parte non si può neppure trovare un argomento a suo favore nella variazione che spesso mostrano i potenziali col tempo, perchè la decomposizione catalitica (che sempre ha luogo nelle soluzioni esaminate, conducendo a una diminuzione del perossido rispetto al sale normale, e il cui progresso era controllato, come dicemmo, con titolazioni ossidimetriche) aveva un ammontare troppo piccolo per ispiegare le variazioni del potenziale osservate; senza contare che spesso queste sono di senso opposto a quelle previste dalla teoria. Le variazioni del potenziale devono quindi considerarsi semplicemente come fenomeni cinetici, dipendenti dall'inerzia con cui si mettono in equilibrio elettromotore l'elettrodo e la soluzione; ed è per questo che, dopo quei primi saggi, abbiamo omesso di esaminare miscugli a proporzioni variabili.

(1) Vedi questi Rendiconti, vol. 15, 2° sem. 1906 (35-42).
(2) Cfr., fra altri, Haber, Z. f. Elektr. 7, 444.

Questo risultato, naturalmente, non costituisce già una invalidazione della formola di Nernst, ma significa che in questo caso i sali sono elettromotivamente inattivi, secondo la teoria svolta dal Fredenhagen [1]. Si hanno joni inattivi di una data forma di ossidazione tutte le volte che l'altra forma, reagendo elettrodicamente, causa una forte soprasaturazione di gas (H_2, o O_2, a seconda dei casi) all'elettrodo; allora è determinante pei valori del potenziale solo la concentrazione assoluta della seconda forma di ossidazione. Questo è appunto il caso dei perossidi, di cui cui abbiamo più volte rilevato lo sviluppo spontaneo di O_2 agli elettrodi.

Se resta così spiegato perchè non c' è da preoccuparsi della quantità relativa di sale normale presente, d'altra parte dobbiamo spiegare perchè abbiamo giudicato conveniente limitarci, pei perossidi, a concentrazioni intorno al $\frac{N}{10}$. Anzitutto, siccome lo scopo principale del lavoro era determinare la *natura* del loro potenziale, se cioè riducente, come per l'acqua ossigenata, o fortemente ossidante, come per l'acido persolforico, determinazioni a una concentrazione media erano sufficienti; secondariamente, se si fossero usate soluzioni assai più diluite, p. es. $\frac{N}{1000}$ (ciò che è pur necessario, se si vuole avere una notevole influenza della concentrazione sul potenziale), si sarebbe corso rischio, colla decomposizione catalitica del perossido, di non averne più affatto in soluzione dopo poco tempo, mentre l'esperienza ha mostrato che è utile continuare la osservazione dei potenziali per lungo tempo; infine, ultimo ma non meno importante argomento, tutti gli studi fatti da Melikoff, Pissarjewski e altri mostrano che in soluzione diluitissima la più gran parte dei perossidi devono essere più o meno completamente idrolizzati con formazione di H_2O_2 libero.

Un'altra più importante e generale causa di variazione dei potenziali di ossidazione risiede nelle condizioni di alcalità e acidità delle soluzioni. Per tutti gli ossidanti che agiscono colla cooperazione degli joni $\overset{+}{H}$ e $\overline{OH}$ varia, colla concentrazione di questi, il potenziale elettrolitico, secondo la formola del Nernst (cfr. Crotogino, Zeit. anorg. Ch., *24*, 227-8), e nel caso dell'H_2O_2, ad es., il cui processo riducente è (Haber), $H_2O_2 + 2\overline{OH} + 2F \rightleftharpoons 2H_2O + O_2$, ciò dà una differenza di circa 0,78 Volt da soluzione acida a soluzione alcalina. E appunto per avere un termine di confronto cogli altri perossidi abbiamo determinato sperimentalmente i potenziali dell'H_2O_2 in soluzione acida, in soluzione neutra, e in presenza di alcali deboli (carbonato ammonico, ammoniaca). Nel più dei casi i perossidi esaminati si trovavano in soluzione acida; così il solfato di titanio, l'acido permolibdico, pertunstico, peruranico, il fluotitanato ammonico $+ H_2O_2$; così, in grado mi-

[1] Z. f. anor, Ch., *29*, (396-458).

nore, i fluoperossititanati, fluoperossitunstati, fluoperossimolibdati, che dovettero anzi esaminarsi (come il fluotitanato) in recipienti paraffinati, a causa dell'HFl libero che attaccava il vetro; ancor meno, ma pur nettamente riconoscibili, erano acidi i permolibdati e pertunstati, la cui acidità è stata già osservata dal Pechard e dal Muthmann, che li prepararono per primi. Appena sensibilmente acido, o quasi neutro, è il pervanadato ammonico, mentre come sale a reazione alcalina è da considerarsi il peruranato ammonico, dove l'UO_4 viene precipitato già dal CO_2, e pel quale fu perciò necessario agitare con corrente di aria.

Esaminandoli sotto questo riguardo, noi vediamo che tutti i perossidi esaminati mostrano un potenziale assai più vicino a quello dell'acqua ossigenata che non a quello dell'acido persolforico, senza che, peraltro, possa parlarsi di assoluta identità [1]. Si hanno invece certe divergenze, che si prestano a conclusioni abbastanza interessanti.

Notevole, anzitutto, il potenziale, assai basso nella scala ossidante, del fluoperossititanato di ammonio, che oscilla intorno al valore — 0,62. Per dare un simile potenziale, l' H_2O_2 dovrebbe trovarsi in liquido neutro, mentre la soluzione del fluopertitanato reagisce notevolmente acida, e attacca il vetro. Ancora più evidente risulta l'anomalia nella soluzione avuta aggiungendo H_2O_2 al fluotitanato normale Am_2TiFl_6, dove si ha un potenziale di solo — 0,58, sebbene in queste condizioni venga liberato HFl, secondo la equazione $Am_2TiFl_6 + H_2O_2 = Am_2TiO_2Fl_2 + 2HFl$, come lo mostra già la colorazione gialla che assume la soluzione, per la formazione del persale [2]. In queste condizioni occorre ammettere che si tratta di un potenziale peculiare e caratteristico del sale in questione, dove il gruppo perossidico si trova unito assai stabilmente, con forte diminuizione del suo potenziale chimico; e di questa unione intima è appunto prova la facilità con cui questo sale si forma per azione dell'H_2O_2, spostandosi direttamente l'HFl del fluotitanato ammonico, che pure, come è noto, resiste all'ammoniaca, almeno a freddo. Il valore del potenziale così ottenuto ci rende pure conto del modo di formazione di questo fluoperossititanato, per ossidazione spontanea del fluoruro doppio titanoso ammonico, $TiFl_3 . 3AmFl$, secondo la interessante reazione scoperta dal Piccini, che è, storicamente, il primo caso sperimentale di formazione di perossidi nell'autossidazione per via umida. Infatti, fra il potenziale dell' ossigeno atmosferico (circa — 1,0 Volt) e quello dell'ossigeno nel persale, corre una differenza di quasi 0,4 Volt.

Gli altri persali, in generale, presentano potenziali più ossidanti dell'H_2O_2. Caratteristico, fra tutti, quello dell'acido permolibdico (— 1,01), vengono dopo

[1] Vedasi la Nota precedente, pagg. 38-42.

[2] Questo anzi costituisce un metodo pratico per ottenere precipitato, in presenza di un eccesso di Am Fl, il fluopertitanato, secondo Piccini.

il fluoperossimolibdato potassico e il permolibdato ammonico, quindi il pervanadato ammonico, ove si tenga conto dell'acidità debolissima della sua soluzione; a questi seguono i derivati del tunsteno, acido pertunstico (soprattutto se si considerino i valori, assai alti, dell'elettrodo di oro), pertunstato sodico, fluoperossitunstato, mentre i sali di uranio presentano questo aumento del potenziale ossidante in minor grado degli altri.

Riteniamo che una interpretazione di questo comportamento possa aversi ricorrendo ancora una volta a quelle considerazioni dell'Haber sulla velocità dei due processi, ossidante e riducente, dei perossidi, cui abbiamo accennato nel principio di questa Nota. In contatto del platino, l'acqua ossigenata, che è il prototipo e la sostanza madre di tutti i perossidi, reagisce soprattutto nel senso riducente; ma vi sono pure altri casi, p. es. l'azione sull' HI, dove l' H_2O_2 agisce come ossidante, e in questi casi si è constatato, per opera del Brode [1], che appunto i sali di molibdeno, vanadio, tunsteno, ne aumentano notevolmente la attività. Ci sembra molto logico ammettere che una simile accelerazione del processo ossidante abbia luogo anche in quelle *reazioni elettrodiche* a cui è dovuto il potenziale, che per tal modo viene a trovarsi spostato dal lato elettro negativo. Non sarebbe difficile escogitare un meccanismo di reazioni secondo cui questo fenomeno avrebbe luogo, tanto più che anche il Brode attribuisce alla formazione di perossidi una importanza principale nella spiegazione dei suoi risultati; ma poichè simili schemi difficilmente o mai possono venir provati per via sperimentale, basti l' avere mostrato il parallelismo fra i due ordini di fatti, che certamente non può essere casuale.

Col presente lavoro possiamo dire che ormai sia stato esaminato il comportamento elettromotore di tutti i perossidi conosciuti: quello dell'H_2O_2 e del persolforico, dagli autori citati nel corso di questa Memoria, il perossido di cerio da Baur e Glässner [2], gli altri da noi, rimanendo ormai non esaminati soltanto i persali, come i percarbonati, i perborati, il cui comportamento generale fa prevedere che non si differenzieranno sensibilmente dall'acqua ossigenata, o perossidi insolubili, come quelli di zirconio e torio, che non si prestano per questa ragione alle misure elettrometriche, e di cui del resto l'insolubilità stessa mostra l'inerzia chimica. Dall'insieme di tutte queste determinazioni risulta che tutti i perossidi agiscono elettromotivamente con preferenza nel senso riducente, eccezione fatta per l'acido persolforico e l'acido di Caro, e questa constatazione pone in luce una regolarità assai interessante; tutti gli ossidi superiori degli elementi esaminati, da cui derivano direttamente i perossidi, hanno in maggiore o minor grado una natura anfotera, potendo funzionare sia come acidi che come basi, tranne, appunto, l' anidride solforica.

(1) Zeit. phys. Ch., *37*, (292-303).
(2) Z. f. Elektrochem., 9 (534-539).

L'elettroaffinità del gruppo a cui è unito il residuo perossidico -O-O- determina dunque l'andamento della reazione che l'ossigeno in esso contenuto è capace di compiere con maggiore facilità; sia il passaggio da elemento monovalente a ossigeno libero (reazione riducente, propria dei derivati di ossidi anfoteri), sia il passaggio da elemento mono-bivalente (reazione ossidante, propria di quel perossido che deriva da una anidride fortemente acida).

Chimica. — *Sulla trasformazione della chinolina in metilchetolo* [1]. Nota di M. Padoa e A. Carughi, presentata dal Socio G. Ciamician.

L'importante passaggio dai nuclei pirrolici a quelli piridici, scoperto da Ciamician e Dennstedt [2], venne illustrato con esempi assai numerosi e ad esso venne data in questi ultimi anni una chiara interpretazione teoretica.

Il maggior numero di queste reazioni ha luogo quando si facciano agire sui pirroli o sugli indoli, derivati alogenati del metano. Così cloroformio e bromoformio danno con pirrolato potassico (o con pirrolo e alcoolato sodico) rispettivamente β-cloro e β-bromopiridina (Ciamician e Dennstedt, l. c.).

Impiegando il ioduro di metilene si ottenne la piridina [3]; col cloruro di benzale si formò β-fenilpiridina [4]. Gli alchilpirroli danno con cloroformio e bromoformio β-cloro e β-bromopiridine [5]; il 2 . 3 . 5 trimetilpirrolo bollito con acido cloridrico concentrato dà diidrolutidina; e nello stesso modo il β-etilpirrolo passa a diidropicolina [6].

Trasformazioni del medesimo tipo può subire anche il nucleo indolico; e così dal metilchetolo per azione del cloroformio fu ottenuta la chinaldina [7]. Analogamente la trimetilindolina diede α-γ-dimetilchinolina [8] e l'α-β-dimetilindolo venne trasformato in β-cloro-α-γ-dimetilchinolina [9].

Sul modo di interpretare questi passaggi ed in ispecie quelli operati a

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

[2] Berichte XIV, 1153; id. XV, 1172. Vedi anche Ciamician e Silber, Berichte XVIII, 721.

[3] Dennstedt e Zimmermann, Berichte XVIII, 3316.

[4] Ciamician e Silber, Berichte XX, 192.

[5] Bocchi, Gazz. Chim. Ital., XXX, I, 89, 96.

[6] Ciamician e Dennstedt, Berichte XIV, 1341; Dennstedt e Zimmermann, Berichte XIX, 2196.

[7] Magnanini, questi Rendiconti, 1888, I, 556.

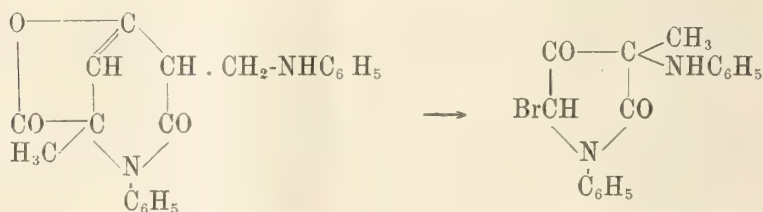
[8] Ferratini, Gazz. Chim. Ital., XXVII, I, 75.

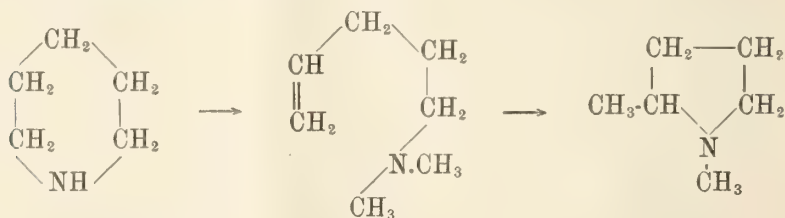
[9] Plancher e Carrasco, questi Rendiconti, 1905, I, 162.

mezzo del cloroformio, scrisse già in modo esauriente Plancher ([1]); questo autore ha dimostrato che il cloroformio si addiziona dapprima per dare composti intermedi che in alcuni casi si possono isolare (tetraidrocarbazolo ecc.); da questi composti intermedi per successiva apertura e nuova chiusura del nucleo si ottengono i corpi con nuclei azotati esatomici.

Assai interessanti sono pure le trasformazioni ottenute semplicemente per via pirogenica da Aimé Pictet ([2]); questi, facendo passare attraverso tubi riscaldati al rosso-scuro α-metilpirrolo ottenne piridina. Dal benzilpirrolo ottenne β-fenilpiridina e dal metilchetolo, chinolina.

Le trasformazioni dirette e indirette dei nuclei eterociclici pentatomici in nuclei esatomici sono dunque assai numerose; al contrario, quasi mancano esempi di trasformazioni compiute nel senso inverso, se se ne eccettua la seguente che avviene in una sostanza molto complessa ([3]).

```
O———C                                              CH3
|   // \                               CO——C<
|  CH   CH . CH2-NHC6 H5                |   |  NHC6H5
|   |    |                       ——>   BrCH  CO
CO——C    CO                              \  /
H3C/  \  /                                N
       N                                  |
       |                                 C6H5
      C6H5
```

e l'altra che si ottiene colla metilazione della piperidina passando però attraverso un composto a catena aperta ([4])

```
    CH2                      CH2
   /   \                   /     \
 CH2   CH2               CH       CH2          CH2——CH2
  |     |        ——>     ||        |     ——>    |     |
 CH2   CH2               CH2      CH2        CH3-CH   CH2
   \   /                          /              \   /
    NH                        N.CH3                N
                             /                     |
                          CH3                     CH3
```

Benchè si tratti di reazioni di carattere pirogenico non facilmente interpretabili, neppure tralascerò di ricordare che Hoffmann e Königs ([5]) ottennero indolo facendo passare dei vapori di tetraidrochinolina attraverso canne roventi; e che nello stesso modo ottennero indolo dalla dimetildiidrochinolina e pirrolo dalla piperidina.

([1]) Plancher, questi Rendiconti, 1900, I, 121, 222; Plancher e Testoni, Id., 1901, I, 304; Plancher e Carrasco, Id, 1904, I, 573, 636; 1905, I, 162, 704.

([2]) Berichte XXXVIII, 1946.

([3]) Reissert, Berichte XXIII, 542.

([4]) Ladenburg, Berichte XVI, 2057; Merling, Liebigs Annalen *264*, 310; Ladenburg, Mugdau e Brzostovicsz, Liebigs Annalen, 279, 344.

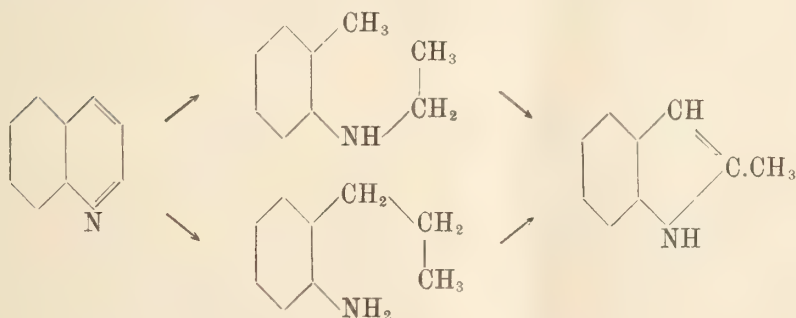
([5]) Berichte XVI, 738, 739.

Da ciò che precede si comprende che l'effettuare in modo semplice un passaggio fra un nucleo esatomico azotato ed uno pentatomico pure azotato, presenta tuttora un certo interesse.

Questo risultato noi abbiamo potuto ottenerlo, trasformando la chinolina in metilchetolo e realizzando così la reazione inversa a quella già citata ottenuta da Pictet.

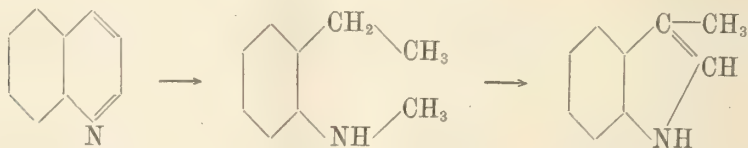
Continuando lo studio dell'azione idrogenante del nickel sui composti eterociclici [1] abbiamo voluto sottoporre al processo catalitico di riduzione la chinolina. In questo caso si potevano prevedere vari risultati; la cosa più semplice che potesse accadere era la formazione di una o più chinoline idrogenate: ma si poteva anche pensare che il nucleo azotato si aprisse per dare delle aniline sostituite e finalmente che avvenisse la formazione di un prodotto indolico. Questo si comprende assai bene se si considerano i risultati già ottenuti da uno di noi con Carrasco (loc. cit.) operando con lo stesso metodo catalitico l'apertura del nucleo indolico e, inversamente, la sintesi dell'indolo dalla metil-o-toluidina. Quest'ultima previsione, che l'esperienza ha infatti dimostrato giusta, era anche sostenuta da un'altra considerazione: che cioè la formazione di un indolo della chinolina è un processo che richiede un'addizione di idrogeno e che però deve essere favorito dalla presenza del nichel riscaldato a temperatura non troppo elevata [2].

Si può ammettere che nella chinolina, idrogenandosi il nucleo azotato, si rompa uno dei doppi legami; con che si otterrebbe o della etil-o-toluidina o della o-propilanilina.

N → (CH_3; NH—CH_2—CH_3) / (CH_2—CH_2—CH_3; NH_2) → CH, C.CH_3, NH

Si vede facilmente che in entrambi i casi il prodotto finale che si otterrebbe per successiva eliminazione d'idrogeno e nuova chiusura del nucleo, sarebbe il metilchetolo.

[1] Padoa, questi Rendiconti, 1906, I, 219; Carrasco e Padoa, id., 1906, I, 699.

[2] È noto che a temperature relativamente basse il nickel favorisce l'idrogenazione; e che, all'opposto, a temperature elevate, tende a facilitare l'eliminazione d'idrogeno.

Nel caso più improbabile che avvenisse la rottura del legame semplice fra gli atomi di carbonio α e β del nucleo azotato, si dovrebbe avere metil-o-etilanilina e come prodotto finale dello scatolo.

Come abbiamo detto, le nostre esperienze hanno dimostrato che ha luogo la formazione del metilchetolo; non si ha per contro alcuna traccia di scatolo.

Il metodo seguito per la idrogenazione della chinolina non differisce da quello usato altre volte; facemmo passare i vapori di chinolina con idrogeno in un tubo contenente nickel preventivamente ottenuto per riduzione del carbonato a 350°. Durante il passaggio della chinolina la temperatura veniva mantenuta fra 280° e 260°; questa temperatura non è tanto alta da impedire l'addizione d'idrogeno, nè tanto bassa che non possa avvenire la volatilizzazione della chinolina e dei prodotti formati. Questi prodotti condensati in un palloncino, diedero assai bene la caratteristica reazione col fuscello d'abete; per estrarre l'indolo formato salificammo le basi con acido cloridrico diluito e distillammo in corrente di vapore. Passò una sostanza che cristallizzava lungo le pareti del refrigerante e che all'odore era facilmente riconoscibile per metilchetolo; seccato con ogni cura, il prodotto fondeva, come il metitchetolo, a 58°-59°. Ne ottenemmo facilmente il picrato che cristallizzò in begli aghi rossi e che all'analisi dimostrò avere la seguente composizione:

	Calcolato per $C_9H_9N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$	Trovato
C	49,97	50,16
H	3,35	3,28

Abbiamo anche voluto assicurarci che insieme col metilchetolo non si trovasse lo scatolo, di cui, per quanto dicemmo non si poteva escludere *a priori* la formazione; a tale scopo ci servimmo di una reazione cromatica caratteristica dello scatolo [1], che consiste nell'arrossamento ottenuto trattandolo con acido solforico concentrato; ora il nostro prodotto indolico diede in tal modo una prova assolutamente negativa: il solo prodotto indolico formato è dunque il metilchetolo.

Non privo d'interesse, anche per quanto riguarda l'interpretazione del modo di formazione del metilchetolo, era l'esame dei prodotti basici. Fra

(1) Ciamician e Magnanini, questi Rendiconti, 1888, I, 744.

questi potevano trovarsi, oltre che chinolina inalterata, anche delle idrochinoline, delle aniline sostituite provenienti dall'apertura del nucleo chinolinico, e finalmente della metilindolina.

Per separare tutte queste sostanze ci servimmo del metodo generale dei nitrosoderivati.

Dopo aver liberate le basi precedentemente salificate per separarle dal metilchetolo, e dopo averle distillate in corrente di vapore, ne preparammo ancora i cloridrati; questi vennero trattati con nitrito sodico. In tal modo la chinolina presente rimase inalterata: i nitrosoderivati delle basi secondarie vennero estratti con etere: in soluzione acquosa rimasero i diazocomposti delle basi primarie e il cloridrato di chinolina.

L'estratto etereo venne concentrato, poi la sostanza rimasta, trattata con stagno e acido cloridrico; in seguito, dopo aver alcalinizzata la massa con potassa e dopo aver distillato in corrente di vapore, passò un olio basico. Da questo ottenemmo un picrato giallo che fuse a 146°; l'analisi diede i numeri seguenti:

Calcolato per $C_8H_{11}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$		Trovato
C	47,95	47,75
H	4,02	4,34

I caratteri e la composizione di questa sostanza corrispondono a quelli della metil-o-toluidina. Di metilindolina non riscontrammo traccia alcuna.

La soluzione acquosa riscaldata svolse azoto e rimase notevole quantità di una sostanza oleosa avente forte odore fenolico; distillammo il prodotto in corrente di vapore ed in tal modo separammo i fenoli dalla chinolina rimasta indietro allo stato di cloridrato. La sostanza distillata poteva essere o fenolo proveniente da anilina oppure cresolo proveniente da o-toluidina; ci assicurammo che si trattava appunto di o-cresolo; infatti ne preparammo il picrato che fuse a 88° conforme ai dati degli autori. Poi da un'altra porzione ottenemmo un bromoderivato che corrispondeva pel punto di fusione (56°-57°) al 3-5-bibromocresolo.

Da ciò che precede rimane chiarito il contegno della chinolina nelle condizioni d'esperienza da noi realizzate: una parte passa a metilchetolo, un'altra parte perde, dopo l'apertura del nucleo, uno o due atomi di carbonio, per dare metil-o-toluidina e toluidina; ed il resto passa inalterato. La presenza delle toluidine è un fatto che concorre a sostenere la interpretazione da noi data della formazione del metilchetolo, almeno per ciò che riguarda la temporanea apertura del nucleo azotato; ma su ciò non crediamo di aver dato una spiegazione completamente soddisfacente e intendiamo riparlarne prossimamente.

La reazione da noi ottenuta potrà, almeno lo speriamo, estendersi ad altri corpi eterociclici azotati; e così non è improbabile che si possano ottenere composti pirrolici dalle piridine: cosa che del resto abbiamo già verificata sommariamente e per la quale ci riserbiamo uno studio più preciso. Una volta generalizzata questa reazione, si potrà ritenere dimostrata in modo soddisfacente l'invertibilità di una delle più interessanti trasformazioni che conti la chimica organica.

Chimica. — *Su un nuovo metodo di preparazione dei cosidetti dinitroidrocarburi primarî* [1]. Nota di Giacomo Ponzio, presentata dal Socio E. Paternò.

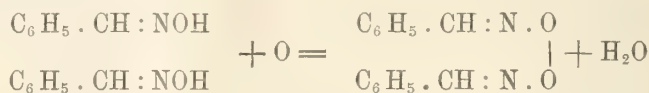
II.

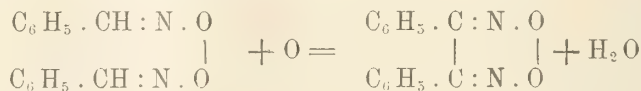
Parte sperimentale.

Fenildinitrometano

$C_6H_5 . CHN_2O_4$.

Nella IV Memoria sull'« isomeria della benzaldossima », E. Beckmann [2] dimostra che facendo agire tanto sulla α- che sulla β- benzaldossima il cosidetto *acido nitroso* (svolto da acido nitrico $d = 1,4$ e da anidride arseniosa), in soluzione eterea, si ottiene il perossido della benzaldossima (azobenzenilperossido):

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CH : NOH \\ C_6H_5 . CH : NOH \end{matrix} + O = \begin{matrix} C_6H_5 . CH : N . O \\ \qquad\qquad | \\ C_6H_5 . CH : N . O \end{matrix} + H_2O$$

il quale sospeso in etere e trattato con altro *acido nitroso* si trasforma nel perossido della diossima del benzile:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CH : N . O \\ \qquad\qquad | \\ C_6H_5 . CH : N . O \end{matrix} + O = \begin{matrix} C_6H_5 . C : N . O \\ \quad | \qquad\quad | \\ C_6H_5 . C : N . O \end{matrix} + H_2O$$

Soggiunge inoltre che questo stesso perossido di diossima si può ottenere facendo agire sulla soluzione eterea della α- o della β- benzaldossima l'*acido nitroso* fino a che il precipitato, dapprima formatosi, si sia ridisciolto.

D'altra parte R. Scholl [3] nella sua Memoria sull'« azione del tetrossido di azoto sulle chetossime aromatiche e sulle gliossime » dice che le esperienze

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Torino.

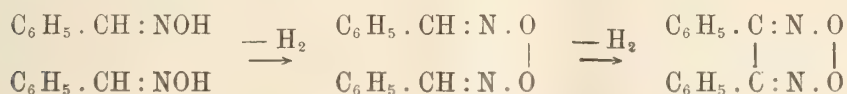
[2] Berichte, *22*, 1588 (1889).

[3] Berichte, *23*, 3496 (1900).

fatte nella supposizione di poter ottenere dalle aldossime, mediante il tetrossido di azoto, gli acidi nitrolici corrispondenti, hanno dato risultati negativi e che il tetrossido di azoto, invece di nitrare o di nitrosare, elimina idrogeno, cioè agisce semplicemente come ossidante. E, riferendosi alle esperienze di Beckmann sopra citate, soggiunge: « la benzaldossima è trasformata dal tetrossido di azoto, in soluzione eterea, nel perossido della diossima del benzile ».

Secondo le mie esperienze invece, il perossido della diossima del benzile non è che un prodotto secondario dell'azione del tetrossido di azoto sulla benzaldossima, mentre il prodotto principale è il cosidetto fenildinitrometano $C_6H_5 . CHN_2O_4$. Ed in realtà ho trovato che trattando una molecola di benzaldossima con una molecola di tetrossido di azoto si forma soltanto il 16 % di perossido contro il 50 % di fenildinitrometano, mentre per azione di due molecole di tetrossido *non si forma perossido* e risulta il 75 % di fenildinitrometano.

Il tetrossido di azoto agisce dunque sulla benzaldossima in due sensi ben diversi: o sostituisce l'idrogeno, direttamente legato al carbonio, col gruppo $O . NO_2$, trasformandola, nel modo che ho detto sopra, in fenildinitrometano; ovvero ossida ed allora elimina prima due atomi di idrogeno da due molecole di benzaldossima con formazione di perossido di benzaldossima (e costituzione di un legame fra ossigeno ed ossigeno) e poi altri due atomi di idrogeno con formazione di perossido di benzildiossima (e costituzione di legame fra carbonio e carbonio):

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CH : NOH \\ C_6H_5 . CH : NOH \end{matrix} \xrightarrow{-H_2} \begin{matrix} C_6H_5 . CH : N . O \\ | \\ C_6H_5 . CH : N . O \end{matrix} \xrightarrow{-H_2} \begin{matrix} C_6H_5 . C : N . O \\ | \quad\quad | \\ C_6H_5 . C : N . O \end{matrix}$$

Ma questa ossidazione, la quale secondo Beckmann (loc. cit.) avviene con un rendimento del 50 % per azione dell'anidride nitrosa, non è che una reazione secondaria (rendimento 16 %) quando si impiega una sola molecola di tetrossido di azoto, e non avviene affatto quando se ne impiegano due.

I. *Azione di una molecola di tetrossido di azoto su una molecola di benzaldossima.* — Trattando, secondo il metodo sopra indicato, la benzaldossima sciolta in etere anidro, colla quantità equimolecolare di tetrossido di azoto, si ottiene il 16 % di perossido di benzaldossima, il 16 % di perossido di benzildiossima, il 12 % di benzaldeide ed il 50 % di fenildinitrometano.

Il *perossido della benzaldossima* $\begin{matrix} C_6H_5 . CH : N . O \\ | \\ C_6H_5 . CH : N . O \end{matrix}$ si separa senz'altro sotto forma di laminette bianche cristalline, insolubili nell'etere. Sciolto in cloroformio a 50° e precipitato con alcool, si fonde a 105° con decomposizione.

Gr. 0,2538 di sostanza fornirono cc. 26 di azoto (Ho = 737,97 t = 15°), ossia gr. 0,025279.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calc. per $C_{14}H_{14}N_2O_2$
Azoto	11,71	11,67

La benzaldeide e il perossido della diossima rimangono sciolti nell'etere dopo trattamento con idrato sodico e si possono separare eliminando il solvente e distillando il residuo pastoso con una corrente di vapore. Passa la *benzaldeide*, che si trasforma nell'idrazone $C_6H_5 . CH : N . NHC_6H_5$ fusibile a 156°.

Gr. 0,1325 di sostanza fornirono cc. 17 di azoto (Ho = 726,409 t = 17°), ossia gr. 0,018979.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calc. per $C_{13}H_{12}N_2$
Azoto	14,32	14,28

Non volatile rimane il *perossido della diossima del benzile* $\begin{array}{l} C_6H_5 . C : N . O \\ \quad\quad\;\; | \quad\quad\;\; | \\ C_6H_5 . C : N . O \end{array}$ il quale cristallizzato dall'alcool si fonde a 115°.

Gr. 0,1469 di sostanza fornirono cc. 15,5 di azoto (Ho = 726,88 t = 16°), ossia gr. 0,017387.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calc. per $C_{14}H_{10}N_2O_2$
Azoto	11,83	11,77

Dal liquido alcalino per trattamento con acido solforico (previa eliminazione dell'etere disciolto) si ricava il *fenildinitrometano* $C_6H_5 . CHN_2O_4$, il quale cristallizzato dalla ligroina si fonde a 79°.

Gr. 0,2058 di sostanza fornirono cc. 28 di azoto (Ho = 728,88 t = 16°), ossia gr. 0,031497.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calc. per $C_7H_6N_2O_4$
Azoto	15,35	15,38

II. *Azione di due molecole di tetrossido di azoto su una molecola di benzaldossima*. — I prodotti di questa reazione sono soltanto *benzaldeide* (20 %) e *fenildinitrometano* (75 %). La prima si ottiene dalla soluzione eterea per svaporamento del solvente e distillazione del residuo col vapore; il secondo precipita quasi puro trattando la soluzione alcalina con acido solforico. Per l'analisi fu trasformato in sale potassico

Gr. 0,3067 di sostanza, fornirono gr. 0,1216 di solfato potassico.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calc. per $C_7H_5KN_2O_4$
Potassio	17,76	17,72

Il fenildinitrometano ottenuto con questo processo è identico a quello che alcuni anni fa ([1]) ho preparato dall'isonitrosometilbenzilchetone $CH_3 . CO . C(NOH) . C_6H_5$ ma con un rendimento del 30-35 %. Ora invece il rendimento è, come ho detto, del 75 % e la preparazione molto più semplice.

p-Tolildinitrometano

$$C_6H_4 \begin{cases} CHN_2O_4 \; (1) \\ CH_3 \; (4) \end{cases}$$

Il comportamento della p-toluilaldossima $CH_3 . C_6H_4 . CH : NOH$ verso il tetrossido di azoto è del tutto simile a quello della benzaldossima: il prodotto principale della reazione è il p-tolildinitrometano il quale si forma nella proporzione del 50 % impiegando una sola molecola di tetrossido, e del 75 % impiegandone due.

I. *Azione di una molecola di tetrossido di azoto su una molecola di p-toluilaldossima.* — Trattando la p-toluilaldossima, sciolta in etere anidro, colla quantità equimolecolare di tetrossido di azoto, ed operando nel modo sopraindicato, si formano: il 16 % di perossido di p-toluildossima, il 15 % di perossido di p-tolildiossima, il 10 % di p-toluilaldeide ed il 50 % di p-tolildinitrometano.

Il *perossido della p-toluilaldossima* $\begin{matrix} CH_3 . C_6H_4 . CH : N . O \\ | \\ CH_3 . C_6H_4 . CH : N . O \end{matrix}$ essendo insolubile nell'etere si separa subito dagli altri prodotti della reazione. Purificato mediante cristallizzazione del cloroformio, si presenta in laminette bianche splendenti che a 121° si decompongono con leggera esplosione.

Gr. 0,1980 di sostanza, fornirono cc. 18,5 di azoto (Ho = 733,036 t = 25°), ossia gr. 0,020119.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calc. per $C_{16}H_{16}N_2O_2$
Azoto	10,16	10,44

È insolubile a freddo nell'alcool e nell'etere; discretamente solubile a caldo nel cloroformio e nel benzolo; un po' solubile a freddo nel cloroformio dal quale precipita per aggiunta di alcool ([1]).

Questo perossido non si trova ancora descritto nella letteratura chimica; ho voluto perciò, per controllo, prepararlo anche col metodo di Beckmann (loc. cit.) cioè facendo passare in una soluzione eterea di p-toluilaldossima una corrente del cosidetto *acido nitroso* (svolto da acido nitrico $d = 1,4$ e anidride arseniosa) e l'ho ottenuto cogli stessi caratteri e coll'identico punto di decomposizione sopra riferiti.

([1]) Gazz. chim., *31*, II, 133 (1901).

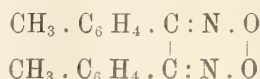
La p-toluilaldeide ed il perossido della p-tolildiossima rimangono disciolti nell'etere dopo il trattamento con idrato sodico e si possono facilmente separare eliminando il solvente ed assoggettando il residuo pastoso alla distillazione col vapore. Passa la *p-toluilaldeide* la quale si caratterizza trasformandola in p-toluilenfenilidrazone $C_6H_4 \langle {CH : N . NHC_6H_5 \ (1) \atop CH_3 \ (4)}$. Per quest'ultimo Hanzlick e Bianchi [1] danno come punto di fusione 108°; il mio prodotto cristallizzato dall'alcool si presenta in laminette giallognole fusibili a 114°.

Gr. 0,1897 di sostanza fornirono cc. 23 di azoto (Ho = 726,673 t = 24°), ossia gr. 0,024908.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{14}N_2$
Azoto	13,13	13,37

Non volatile rimane il *perossido della diossima del p-tolile*

$$\begin{array}{l} CH_3 . C_6H_4 . C : N . O \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\ | \\ CH_3 . C_6H_4 . C : N . O \end{array}$$

che cristallizza dall'alcool in splendidi aghi bianchi fusibili a 143°.

I. Gr. 0,3834 di sostanza fornirono gr. 1,0114 di anidride carbonica e gr. 0,1900 di acqua.

II. Gr. 0,3042 di sostanza fornirono cc. 28,5 di azoto (Ho = 726,91 t = 23°), ossia gr. 0,031014.

Cioè su cento parti:

	Trovato		Calcolato
	I	II	per $C_{16}H_{14}N_2O_2$
Carbonio	71,94	—	72,18
Idrogeno	5,50	—	5,26
Azoto	—	10,19	10,52

È poco solubile a caldo e pochissimo a freddo nell'alcool e negli eteri di petrolio; è invece solubile a freddo nell'etere, nel cloroformio e nel benzolo.

Che realmente si tratti del perossido della diossima del p-tolile, non ancora conosciuto, l'ho confermato riducendolo nella corrispondente diossima col metodo impiegato da Angeli [2] per il perossido della diossima del benzile.

Gr. 1 di sostanza sciolta a caldo in 30 cc. di alcool furono trattati con gr. 1,8 di polvere di zinco ed addizionati a poco a poco di gr. 0,5 di acido acetico glaciale, diluito con qualche goccia di alcool. Dopo riscalda-

[1] Berichte, *32*, 1286 (1899).

[2] Gazz. Chim. *22*, II, 479 (1892).

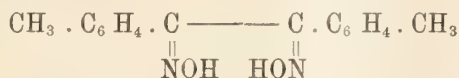
mento di un'ora a b. m. si separò l'eccesso di zinco, si eliminò il solvente e si sciolse il residuo in idrato sodico diluito precipitandolo poi nuovamente con acido solforico. Dopo cristallizzazione dal benzolo si ebbero in tal modo laminette bianche fusibili a 225°, precisamente come la diossima del p-tolile $CH_3 . C_6 H_4 . C(NOH) . C(NOH) . C_6 H_4 . CH_3$ già descritta da Stierlin [1].

Gr. 0.1728 di sostanza fornirono cc. 16,2 di azoto (Ho = 731,154 t = 24°), ossia gr. 0,017756.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{16} H_{16} N_2 O_2$
Azoto	10,27	10,48

Siccome secondo Angeli [2] i perossidi delle diossime ridotti con polvere di zinco danno le sin-diossime, così la costituzione della p-tolildiossima che si fonde a 225° e che Stierlin (loc. cit.) distinse col prefisso α, dovrebbe essere la seguente:

$$\begin{array}{c} CH_3 . C_6 H_4 . C \text{———} C . C_6 H_4 . CH_3 \\ \quad\quad\quad\quad\quad \| \quad\quad\quad \| \\ \quad\quad\quad\quad\quad NOH \;\; HON \end{array}$$

Questa diossima sciolta in idrato sodico e trattata con ipoclorito sodico secondo il metodo da me proposto in una Nota precedente [3] dà immediatamente origine ad un precipitato bianco, il quale cristallizzato dall'alcool si fonde a 143° e si riconosce per il perossido della diossima primitivo.

Il *p-tolildinitrometano* $CH_3 . C_6 H_4 . CHN_2 O_4$ precipita solido dalla sua soluzione alcalina mediante trattamento con acido solforico diluito (previa eliminazione dell'etere disciolto con una corrente di aria) e cristallizzato dagli eteri di petrolio forma laminette bianche fusibili a 77°.

I. Gr. 0,2397 di sostanza fornirono gr. 0,4322 di anidride carbonica e gr. 0,0970 di acqua.

II. Gr. 0,1392 di sostanza fornirono cc. 18 di azoto (Ho = 728,055 t = 23°), ossia gr. 0,019622.

Cioè su cento parti:

	Trovato		Calcolato
	I	II	per $C_8 H_8 N_2 O_4$
Carbonio	49,17	—	48,97
Idrogeno	4,49	—	4,08
Azoto	—	14,09	14,28

È solubile a freddo in tutti gli ordinari solventi organici salvo che negli eteri di petrolio nei quali è discretamente solubile a caldo e poco a freddo.

(1) Berichte, *22*, 382 (1889).

(2) Gazz. Chim. *22*, II, 453 (1892).

(3) Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino, vol. XLI, 419 (1905-906).

Riscaldato verso 130° si decompone sviluppando vapori rossi e lasciando un residuo solido, il quale cristallizzato dall'acqua bollente fornisce aghi bianchi fusibili a 178° e che si riconoscono per acido p-toluico $CH_3 . C_6H_4 . COOH$.

Il suo *sale potassico* $CH_3 . C_6H_4 . CKN_2O_4$ si ottiene nel miglior modo trattando la soluzione del dinitroidrocarburo in alcool o in etere con potassa alcoolica. Cristallizza dall'alcool in laminette gialle.

Gr. 0,2403 di sostanza fornirono gr. 0,0878 di solfato potassico.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_8H_7KN_2O_4$
Potassio	16,60	16,66

È molto solubile a caldo nell'acqua e discretamente anche a freddo; poco solubile a caldo e pochissimo a freddo nell'alcool.

Il *sale di argento* $CH_3 . C_6H_4 . CAgN_2O_4$ precipita trattando la soluzione acquosa del sale potassico con nitrato di argento. Cristallizzato dall'acqua, ove è pochissimo solubile a caldo e quasi insolubile a freddo, si presenta in aghi gialli, stabili alla luce.

Gr. 0,1166 di sostanza fornirono gr. 0,0415 di argento.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_8H_7AgN_2O_4$
Argento	35,59	35,64

II. *Azione di due molecole di tetrossido di azoto su una molecola di p-toluilaldossima.* — I prodotti di questa reazione sono soltanto il *p-tolildinitrometano* e la *p-toluilaldeide*. Il primo rappresenta il 75 % dell'ossima impiegata e si isola dalla sua soluzione alcalina mediante trattamento con acido solforico diluito; la seconda (che rappresenta il 20 % dell'ossima adoperata) rimane disciolta nell'etere e si può ricavare, dopo eliminazione del solvente, assoggettando il residuo alla distillazione col vapore.

Anis nitrometano

$$C_6H_4 <\begin{matrix} CHN_2O_4 & (1) \\ OCH_3 & (4) \end{matrix}$$

Per azione di una molecola di tetrossido di azoto su una molecola di anisaldossima $CH_3O . C_6H_4 . CH : NOH$ in soluzione eterea si forma il 72 % di anisildinitrometano, il 16 % di anisaldeide ed inoltre traccie del perossido della diossima dell'anisile.

L'anisaldeide ed il perossido rimangono disciolti nell'etere dopo il trattamento con idrato sodico e si possono separare eliminando il solvente ed assoggettando il residuo alla distillazione col vapore. L'*anisaldeide*, che è volatile, si trasforma poi nell'idrazone $CH_3O . C_6H_4 . CH : N . NHC_6H_5$ il quale cristallizzato dall'alcool si fonde a 121°, conforme ai dati di Rudolph [1].

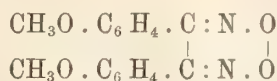
[1] Annalen, *248*, 103 (1888).

Gr. 0,1572 di sostanza fornirono cc. 17,5 di azoto (Ho = 722,777 t = 16°,5), ossia gr. 0,019472.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{14}N_2O$
Azoto	12,38	12,38

La sostanza non volatile, cristallizzata dall'alcool fornisce prismetti bianchi fusibili a 113°, essa però è in quantità così piccola da non poterla neppure assoggettare ad un'analisi. Che si tratti del *perossido della diossima dell'anisile*

$$\begin{array}{l} CH_3O\,.\,C_6H_4\,.\,C:N\,.\,O \\ \qquad\qquad\quad\;\; | \qquad\;\; | \\ CH_3O\,.\,C_6H_4\,.\,C:N\,.\,O \end{array}$$

non ancora conosciuto, risulta dalla sua identità col prodotto che appositamente ho preparato partendo dall'anisile $CH_3O\,.\,C_6H_4\,.\,CO\,.\,CO\,.\,C_6H_4\,.\,OCH_3$.

Quest'ultimo si può ottenere, secondo Bösler (¹), ossidando l'anisoino $CH_3O\,.\,C_6H_4\,.\,CHOH\,.\,CO\,.\,C_6H_4\,.\,OCH_3$ col liquido di Fehling: ho trovato però che tale procedimento non è conveniente perchè rimane sempre dell'anisoino inalterato, e la stessa osservazione fu fatta recentemente da Biltz e Arnd (²) i quali consigliano anzi di ripetere più volte il trattamento colla soluzione ramica.

Ottimi risultati invece ho ottenuto facendo l'ossidazione dell'anisoino, sciolto in acido acetico glaciale, colla quantità teorica di anidride cromica addizionata di qualche goccia di acqua e sciolta pure in acido acetico. La reazione si inizia da sè, per completarla si scalda 10 minuti all'ebollizione; il liquido raffreddato si versa poi in acido cloridrico diluito e si cristallizza dall'alcool il prodotto separatosi. Rendimento in anisile: quantitativo.

Per preparare la β-diossima dell'anisile $CH_3O.C_6H_4.C(NOH).C(NOH).C_6H_4.OCH_3$, anzichè ricorrere al metodo di Stierlin (³), che consiste nel riscaldare a 170° in tubo chiuso l'anisile con alcool e cloridrato di idrossilamina e che obbliga di operare su piccola quantità di sostanza, ho trovato più conveniente di trattare l'anisile sciolto in alcool con un eccesso di cloridrato di idrossilamina e idrato sodico in soluzione acquosa concentrata e riscaldare a bagno-maria con apparecchio a ricadere fino a che, diluendo con acqua, non si forma più intorbidamento. Acidificando quindi la soluzione, la diossima precipita, e dopo cristallizzazione dal benzolo, ove è poco solubile a caldo e pochissimo a freddo, la si ottiene in aghi bianchi fusibili a 195°.

Per trasformarla in perossido ho seguito il mio metodo dell'ipoclorito sodico (loc. cit.), cioè ho sciolto la diossima in idrato sodico diluito ed ho

(¹) Berichte, *14*, 327 (1881).
(²) Annalen, *339*, 267 (1905).
(³) Berichte, *22*, 378 (1889).

versato quindi la soluzione in quella dell'ipoclorito: ottenni subito un precipitato che cristallizzato dall'alcool fornì aghetti bianchi splendenti fusibili a 113° ed identici con quelli che, in quantità piccolissima, si formano nell'azione del tetrossido di azoto sull'anisaldossima.

Gr. 0,1565 di sostanza fornirono cc. 13,2 di azoto (Ho = 729,055 t = 25°), ossia gr. 0,014273.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{14}N_2O_4$
Azoto	9,12	9,39

Il perossido della diossima dell'anisile è molto solubile a caldo e poco a freddo nell'alcool e negli eteri di petrolio; solubile anche a freddo nell'etere, nel cloroformio e nel benzolo.

L'*anisildinitrometano* $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHN_2O_4$ (p-metossifenildinitrometano) si ottiene dalla sua soluzione alcalina mediante trattamento con acido solforico (previa eliminazione dell'etere disciolto) e cristallizzato dagli eteri di petrolio si presenta in fini aghi fusibili a 34°.

I. Gr. 0,2170 di sostanza fornirono gr. 0,3627 di anidride carbonica e gr. 0,0798 di acqua.

II. Gr. 0,1904 di sostanza fornirono cc. 22,5 di azoto (Ho = 721,543 t = 16°), ossia gr. 0,025053.

Cioè su cento parti:

	Trovato		Calcolato
	I	II	per $C_8H_8N_2O_5$
Carbonio	45,52	—	45,28
Idrogeno	4,07	—	3,77
Azoto	—	13,15	13,20

È solubile anche a freddo in tutti i solventi organici ordinari, eccetto che negli eteri di petrolio nei quali è poco solubile a caldo e pochissimo a freddo. Riscaldato verso 130° si decompone sviluppando dei vapori rossi e lasciando come residuo dell'acido anisico $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ il quale, dopo cristallizzazione dell'acqua si fonde a 182°.

Il suo *sale potassico* $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CKN_2O_4$ si prepara trattando una soluzione alcoolica od eterea del dinitroidrocarburo con potassa alcoolica e può cristallizzare sia dall'acqua, ove è molto solubile a caldo e discretamente anche a freddo, sia dall'alcool, ove è poco solubile a caldo e pochissimo a freddo.

I. Gr. 0,2490 di sostanza, cristallizzata dall'acqua, fornirono gr. 0,0870 di solfato potassico.

II. Gr. 0,2487 di sostanza, cristallizzata dall'alcool, fornirono gr. 0,0871 di solfato potassico.

Cioè su cento parti:

	Trovato		Calcolato
	I	II	per $C_8H_7KN_2O_5$
Potassio	15,66	15,68	15,60

Appena si separa dall'acqua per raffreddamento il sale forma lamine rosse le quali nello spazio di circa un'ora ed in seno alle stesse acque madri, si trasformano in un aggregato di prismi gialli. Il cambiamento di colore comincia a manifestarsi in alcuni punti e poi si estende a tutta la massa; esso ha pure luogo, però più lentamente, col sale cristallizzato dall'alcool e lasciato seccare sia all'aria che nel vuoto.

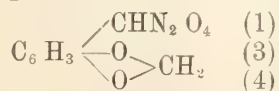
Il *sale di argento* $CH_3O \,.\, C_6H_4 \,.\, CAgN_2O_4$ si precipita trattando la soluzione del sale potassico con nitrato di argento, cristallizzato dall'acqua, ove è poco solubile a caldo e pochissimo a freddo, si presenta in laminette giallo-ranciate, stabili alla luce.

Gr. 0,2067 di sostanza fornirono gr. 0,0704 di argento.

Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_8H_7AgN_2O_5$
Argento	34,05	33,85

Piperonildinitrometano

$$C_6H_3 \begin{cases} CHN_2O_4 & (1) \\ -O \\ -O \end{cases}\!\!>CH_2 \quad \begin{matrix} (3) \\ (4) \end{matrix}$$

Trattando, come nel caso precedente, una molecola di piperonaldossima $CH_2O_2 \,.\, C_6H_3 \,.\, CH : NOH$ con una molecola di tetrossido di azoto, si ottiene il 12 % di piperonal e il 70 % di piperonildinitrometano.

Il *piperonal* $CH_2O_2 \,.\, C_6H_3 \,.\, CHO$ rimane sciolto nell'etere dopo trattamento con idrato sodico e si isola eliminando il solvente e distillando il residuo col vapore: dopo cristallizzazione dall'acqua si fonde a 36°.

Il *piperonildinitrometano* $CH_2O_2 \,.\, C_6H_3 \,.\, CHN_2O_4$ precipitato dalla sua soluzione alcalina mediante acido solforico e cristallizzato dagli eteri di petrolio, si presenta in laminette bianche le quali si fondono a 72° e verso 130° si decompongono con sviluppo di vapori rossi.

I. Gr. 0,3771 di sostanza fornirono gr. 0,5877 di anidride carbonica e gr. 0,1075 di acqua.

II. Gr. 0,2330 di sostanza fornirono cc. 25,5 di azoto ($Ho = 729,527$ $t = 16°$), ossia gr. 0,028711.

Cioè su cento parti:

	Trovato		Calcolato
	I	II	per $C_8H_6N_2O_6$
Carbonio	42,53	—	42,47
Idrogeno	3,16	—	2,65
Azoto	—	12,32	12,38

È abbastanza solubile a caldo e poco a freddo negli eteri di petrolio; solubile anche a freddo negli altri solventi organici ordinari.

Il suo *sale potassico* $CH_2O_2 . C_6H_3 . CKN_2O_4$ forma prismetti gialli ed è discretamente solubile a caldo e poco a freddo nell'acqua, poco a caldo e pochissimo a freddo nell'alcool.

I. Gr. 0,6653 di sostanza, cristallizzata dall'acqua, fornirono gr. 0,2198 di solfato potassico.

II. Gr. 0,3224 di sostanza, cristallizzata dall'alcool, fornirono gr. 0,1057 di solfato potassico.

Cioè su cento parti:

	Trovato		Calcolato
	I	II	per $C_8H_5KN_2O_6$
Potassio	14,81	14,69	14,77

Il *sale di argento* $CH_2O_2 . C_6H_3 . CAgN_2O_4$ cristallizza dall'acqua, ove è poco solubile a caldo e quasi insolubile a freddo, in aghi rossi stabili alla luce.

Gr. 0,3108 di sostanza fornirono gr. 0,1000 di argento.

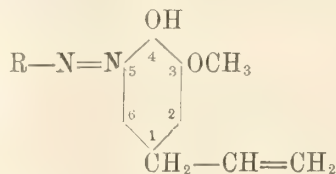
Cioè su cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_8H_5AgN_2O_6$
Argento	32,17	32,43

Chimica. — *Isomeria nella serie degli ossiazocomposti. Sui 5-azoisoeugenoli* (¹). Nota di Ernesto Puxeddu, presentata dal Socio E. Paternò.

In una Nota [2] pubblicata in collaborazione col prof. Oddo si erano descritti alcuni derivati azoici dell'eugenolo; in un'altra, pure in collaborazione col prof. Oddo, di prossima pubblicazione, abbiamo riferito lo studio su tale argomento, specialmente in rapporto al dibattuto argomento della costituzione degli ossiazocomposti.

Lasciando impregiudicata la quistione della vera formula che devesi attribuire agli azofenoli, quistione che non interessa lo scopo di questo lavoro, ed adoperando per semplicità la formula fenolica, gli azoeugenoli si possono rappresentare nel modo seguente:

```
            OH
           /4\
R—N=N—C5      C3—OCH3
       |      |
       C6     C2
         \1 /
          |
         CH2—CH=CH2
```

(¹) Lavoro eseguito nel laboratorio Chimica-farmaceutica dell'Università di Cagliari.

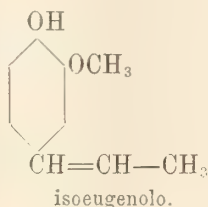
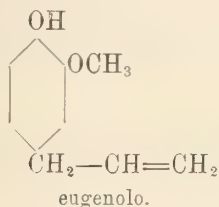
(²) Gazz. Chim. It., XXXV, p. I, 55 (1905).

in cui R rappresenta un radicale aromatico qualunque. Numerando i vertici dell'esagono, nel modo sopra indicato, il gruppo azoico R — N = N — va ad occupare certamente la posizione 5, orto rispetto all'ossidrile, essendo occupata la posizione para dal radicale allilico.

I diversi azoeugenoli si preparano facilmente nella copulazione dei diazoniosali, ottenuti dalle diverse aniline, con la soluzione alcalina dell'eugenolo; essi cristallizzano con estrema facilità dall'alcool diluito in aghi prismatici diversamente colorati; danno tutti, per trattamento con anidride acetica e acetato sodico fuso, gli acetil derivati corrispondenti; alcuni di essi, per l'azione dei ioduri dei radicali alcoolici in soluzione di alcool assoluto e di alcoolato sodico, danno gli eteri ossidi; si riducono con la fenilidrazina in aminoeugenoli secondo la reazione scoperta da Oddo e da me [1]; disciolti negli alcali diluiti all'ebollizione, riprecipitano inalterati per raffreddamento.

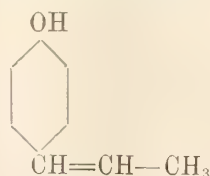
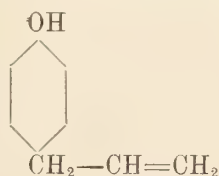
Il fatto che tali composti si ottengono facilmente puri, mi ha invogliato a preparare e studiare i loro isomeri dall'isoeugenolo, che si trova in commercio. Le notevoli differenze che si riscontrano nei due fenoli olefinici, l'eugenolo e l'isoeugenolo, sono dovute alla catena laterale a tre atomi di carbonio, che nel primo di questi fenoli ha struttura allilica, nel secondo struttura propenilica:

OH, OCH_3, $CH_2—CH=CH_2$
eugenolo.

OH, OCH_3, $CH=CH—CH_3$
isoeugenolo.

A questi due fenoli olefinici corrispondono due serie di derivati isomere tra di loro.

Siccome nella letteratura non si trovano descritti casi di isomeria tra ossiazocomposti di questa specie, il presente lavoro può servire a colmare questa lacuna; altri casi simili si potranno illustrare studiando comparativamente i derivati azoici dell'allilfenolo e del pronenilfenolo:

OH, $CH_2—CH=CH_2$

OH, $CH=CH—CH_3$

La costituzione della catena laterale a tre atomi di carbonio, modifica notevolmente i caratteri fisici e chimici delle due serie di azoisoeugenoli in rapporto ai loro isomeri azoeugenoli.

[1] Berichte XXXVII, 2752 (1905).

Infatti gli azoisoeugenoli:

I. A differenza dei loro isomeri ottenuti dall'eugenolo, non si possono ottenere cristallizzati nè dall'alcool, nè dagli altri solventi. Alcuni si possono purificare sciogliendoli all'ebollizione negli alcooli amilico o isobutilico e lasciando raffreddare le soluzioni così ottenute. In tal caso gli azocomposti si depongono in seno al liquido come polvere amorfa. Dall'alcool, dalla benzina, dal cloroformio e da altri solventi in cui sono solubili, essi si depongono per raffreddamento allo stato vischioso: da miscugli di solventi nei quali varia il grado di solubilità degli azoisoeugenoli, questi non hanno maggior tendenza a cristallizzare.

II. Riguardo ai caratteri di solubilità negli alcali diluiti, non presentano differenze notevoli paragonati agli azoeugenoli; ma da questi nettamente si distinguono nel comportamento idrolitico.

Tutti i numerosi azoeugenoli studiati da me in collaborazione col professor Oddo, sciolti all'ebollizione nelle soluzioni acquose diluite degli idrati alcalini, filtrati e lasciati riposare, si idrolizzano rapidamente precipitando inalterati e conservando inalterato il loro punto di fusione primitivo; gli azoisoeugenoli al contrario, sottoposti ad analogo trattamento restano disciolti nella soluzione alcalina e nemmeno dopo alcune settimane di riposo si idrolizzano, se non in tenuissima quantità. Dalle soluzioni alcaline essi riprecipitano o per azione di una corrente di anidride carbonica o per acidificazione con un acido minerale qualunque.

III. Mentre gli azoeugenoli presentano tutti un punto di fusione ben definito, i loro isomeri azoisoeugenoli non fondono, ma si decompongono a certe temperature imbrunendo prima e poi lentamente alterandosi e svolgendo gas.

IV. La riduzione con fenilidrazina, che ha carattere esplosivo con gli azoeugenoli [1] e che conduce all'aminoeugenolo, non avviene con gli azoisoeugenoli. Riscaldando, per esempio, il β-naftilazoisoeugenolo con fenilidrazina e tenendo immerso in questo miscuglio un termometro non si produce quella reazione, che è così caratteristica per gli ossiazocomposti in genere; quando poi il temometro è salito verso i 100° gradi e si dovrebbe supporre, per analogia di comportamento con altri corpi di simile costituzione, di già avvenuta la riduzione, questa non ha avuto luogo. Continuando il riscaldamento fino a 200° ed analizzando poi il prodotto della reazione, vi si trova la maggior parte del prodotto di partenza inalterato senza traccia di aminofenolo.

V. Facendo bollire un azoisoeugenolo con anidride acetica e acetato sodico fuso si formano composti amorfi, che hanno tutti i caratteri degli acetilderivati. Separando questi per aggiunta di acqua al prodotto della reazione, la soluzione acquosa emana un odore aromatico gradevolissimo che rassomiglia a quello del lampone e talvolta si osserva una bella fluorescenza.

(1) Berichte, loc. cit.

La causa di questo comportamento non si è potuta ancora determinare, ma sarà oggetto di studio ulteriore.

Parte sperimentale.

Dei possibili azoisoeugenoli che si possono preparare introducendo nella molecola dell'anilina o della naftilammina usata nella formazione del diazoniosale, dei radicali differenti, descriverò i seguenti:

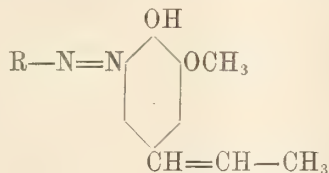
1) Benzolazoisoeugenolo; 2) o-toluolazoisoeugenolo; 3) m-toluolazoisoeugenolo; 4) o-nitrobenzolazoisoeugenolo; 5) p-nitrobenzolazoisogenolo; 6) β-naftilazoisoeugenolo; 7) α-naftilazoisoeugenolo.

Il metodo di preparazione da me seguito per ottenere questi prodotti non differisce da quello descritto nel lavoro, già citato, sugli azoeugenoli.

Le diverse aniline o naftilammine si sciolgono in acido cloridrico e la soluzione si raffredda; vi si aggiunge il nitrito sodico in soluzione e il diazoniosale formatosi si copula con la soluzione alcalina dell'isoeugenolo.

Si originano subito dei precipitati, che formano una poltiglia densa e che bisogna separare filtrando sotto pressione.

Gli azoisoeugenoli ed analogamente gli azoeugenoli hanno il gruppo azoico R — N = N — in posizione 5 e, prescindendo da ogni considerazione teorica, si possono rappresentare con la seguente formula:

```
              OH
R—N=N/  \OCH3
     |    |
     |    |
      \  /
      CH=CH—CH3
```

in cui R rappresenta il radicale aromatico delle diverse aniline o naftilammine adoperate per la preparazione del diazoniosale.

I.

Benzolazoisoeugenolo.

Questo composto fu già preparato, insieme al suo isomero ottenibile dall'eugenolo, da W. Borsche e F. Streitberger [1].

Gr. 9 di anilina, di recente distillata, si mescolano con 27 cc. di acido cloridrico puro al 30 % circa. Il cloridrato formatosi si scioglie in 200 cc. di acqua: si raffredda con ghiaccio e si aggiungono 50 cc. di nitrito sodico al 20 %.

[1] Berichte XXXVII, 4135 (1904).

La soluzione del diazosale originatosi si versa in quella alcalina dell'isoeugenolo, contenente 17 grammi di isoeugenolo in 45 cc. di idrato sodico al 20 %.

Si forma subito un abbondante precipitato rosso-mattone che s'impasta con l'acqua in una poltiglia densa. Per separare il benzolazoisoeugenolo si filtra alla pompa sotto pressione. Il composto azoico lavato ripetutamente ed asciugato si presenta come una polvere amorfa. Si purifica sciogliendolo a caldo negli alcali diluiti e riprecipitandolo con una corrente di anidride carbonica o con un acido minerale qualunque.

Gr. 0,2109 di sost.: N cc. 20, T. 24°,1 e H. 758 mm.

	Trovato %	Calcolato per $C_{16}H_{16}N_2O_2$
N	10,6	10,4

Il benzolazoisoeugenolo si differenzia dal suo isomero per tutti quei caratteri che abbiamo esposto in precedenza.

Non cristallizza da nessun solvente, non fonde; sciolto all'ebollizione negli alcali diluiti e lasciato riposare, in seno al liquido non si depone il prodotto inalterato: trattato con anidride acetica e acetato sodico fornisce una polvere bruno-rossastra che ha tutti i caratteri di un acetilderivato. Infatti non è affatto solubile negli alcali diluiti: riscaldato con acido cloridrico concentrato ed alcool manda odore di etere acetico; sciolto in etere e trattato con cloruro ferrico in soluzione eterea. non reagisce. La soluzione acquosa dalla quale è stato separato l'acetilderivato ha un odore gradevole di lampone.

Mescolando il benzolazoisoeugenolo in una bevuta con fenilidrazina e sottoponendo la miscela all'azione del calore, non si osserva nemmeno alla temperatura di 100° l'iniziarsi di quella reazione tumultuosa, che ha luogo invece sottoponendo allo stesso trattamento i diversi ossiazocomposti. Anche dopo lungo riscaldamento a temperatura più elevata fino a 200°, si nota una decomposizione della fenilidrazina, ma analizzando il prodotto della reazione si ritrova quasi tutto il benzolazoisoeugenolo inalterato e non si riesce a identificare nessun aminofenolo.

Per riguardo ai caratteri di solubilità negli alcali e negli acidi, il benzolazoisoeugenolo si comporta analogamente al suo isomero benzolazoeugenolo. Si scioglie poco a freddo nelle soluzioni al 5 % di idrato sodico, ma la solubilità aumenta notevolmente riscaldando. È insolubile negli alcali concentrati, come pure negli acidi diluiti. Si scioglie nell'acido solforico concentrato colorandolo intensamente in bruno; reagisce energicamente fino ad accendersi con l'acido nitrico fumante. È facilmente solubile nell'acido acetico e nei vari solventi organici, dai quali però si depone per raffreddamento sempre vischioso senza mostrare nessuna tendenza a cristallizzare.

Trattato in soluzione eterea con cloruro ferrico, sciolto pure in etere, mostra, colorando il liquido in bruno, una reazione che è paragonabile a quella che dà il benzolazoeugenolo nelle stesse condizioni.

II.

O-toluolazoisoeugenolo.

È stato preparato nello stesso modo del composto precedente, partendo dall'o-toluidina.

Si presenta come una polvere rosso-bruna, che non si può ottenere cristallizzata da nessun solvente. Si purifica sciogliendolo a caldo negli idrati alcalini diluiti e riprecipitandolo con anidride carbonica o con un acido inorganico qualunque. Non fonde; a 62° comincia ad alterarsi imbrunendosi e superata questa temperatura continua a decomporsi lentamente.
Gr. 0,3012 di sost. N cc. 25, T. 14° e H. 755 mm.

	Trovato %	Calcolato per $C_{17}H_{18}N_2O_2$
N	9,6	9,9

La sostanza è facilmente solubile nei solventi organici comuni; si scioglie poco nella ligroina, nell'etere di petrolio e nel tetracloruro di carbonio. A freddo si scioglie appena negli alcali diluiti, ma la solubilità cresce con la temperatura. Sciolto all'ebollizione in una soluzione al 5 % di idrato sodico e filtrando il liquido rosso-bruno ottenuto, anche dopo una settimana di riposo non si precipita la sostanza inalterata, contrariamente a quanto avviene e con estrema facilità, con l'isomero ottenuto dall'eugenolo.

Trattato in soluzione eterea o benzenica con cloruro ferrico sciolto in etere, si forma una colorazione bruna.

Per azione dell'anidride acetica e dell'acetato sodico, dopo sette ore circa di ebollizione dà luogo alla formazione di un composto che ha i caratteri di un acetilderivato. Nella soluzione acquosa in cui si è separato questo prodotto si rende manifesto un gradevole odore aromatico di lampone.

Trattato analogamente al composto precedentemente descritto, l'o-toluolazoisoeugenolo in presenza di fenilidrazina rimane per la maggior parte inalterato.

III.

M-toluolazoisoeugenolo.

La preparazione di questo composto, fatta partendo dalla m-toluidina con lo stesso processo descritto in precedenza, dà luogo ad una poltiglia giallo-rossastra, dalla quale si separa il m-toluolazoisoeugenolo filtrando sotto pressione.

Si ottiene in tal modo una polvere rossastra, che si lava ripetutamente con acqua. Molti tentativi fatti per ottenere il composto allo stato cristallino son riusciti infruttuosi. Si può purificare sciogliendolo in alcali diluiti all'ebolizione e riprecipitandolo con un acido minerale; ovvero sciogliendo nell'alcool a 90° assieme a polvere di carbone animale a bagno maria, filtrando e lasciando riposare. In tutti i casi il m-toluolazoisoeugenolo si ottiene sotto forma di polvere amorfa rossastra che verso 60° imbrunisce e dopo questa temperatura si va modificando lentamente fino a decomporsi verso 100°.

Gr. 0,1901 di sost. N = cc. 16, T. 13° e H. 759 mm.

	Trovato °/°	Calcolato per $C_{17}H_{18}N_2O_2$
N	9,8	9,9

Il m-toluolazoisoeugenolo si scioglie nei solventi organici più comuni: è poco solubile nella ligroina e nel tetracloruro di carbonio; si scioglie poco negli alcali diluiti a freddo, ma a caldo la solubilità aumenta in modo rilevante: filtrando e abbandonando al riposo la soluzione alcalina bollente, il composto azoico non si depone. Non è solubile negli acidi diluiti; si scioglie nell'acido solforico concentrato colorandolo in bruno intenso. Con l'acido nitrico reagisce energicamente bruciando.

Il suo comportamento col cloruro ferrico, con l'anidride acetica e con la fenilidrazina è completamente analogo a quello dell'o-toluolazoisoeugenolo.

IV.

β-naftilazoisoeugenolo.

Venne preparato nel solito modo partendo dalla β-naftilamina.

Si ottiene una polvere rosso-mattone amorfa.

Si può purificare sciogliendola all'ebollizione nell'alcool amilico e filtrando la soluzione.

Col riposo si depone una polvere, che al microscopio si presenta quasi completamente amorfa: soltanto vi si scorgono alcune facce che paiono di cristalli prismatici; ripetendo però il trattamento con alcool amilico per parecchie volte, questa eventuale tendenza a cristallizzare non si accentua. La polvere in questo modo ottenuta ha un colore bruno nero, differente da quella ottenuta nella preparazione, la quale è rosso-mattone.

Verso 150° si decompone senza fondere.

Sost. gr. 0,3212; N = cc. 24, T. 21° e H. 755 mm.

	Trovato °/₀	Calcolato per $C_{20}H_{18}O_2N_2$
N	8,4	8,8

Il β-naftilazoisoeugenolo si scioglie facilmente nei solventi organici più comuni, ma da essi non si può purificare perchè si ottiene vischioso. Sola-

mente dall'alcool amilico, come ho già detto e dall'alcool isobutilico, si depone sotto forma amorfa. Non si scioglie negli acidi diluiti.

Con l'acido solforico concentrato e con l'acido nitrico fumante si comporta analogamente ai composti precedenti.

È pochissimo solubile a freddo negli alcali diluiti; vi si scioglie abbastanza a caldo e dalla soluzione alcalina vien riprecipitato per azione di un acido inorganico qualunque, sotto forma di una polvere nera. Non si idrolizza per raffreddamento della sua soluzione alcalina che in quantità tenuissima.

Trattato con anidride acetica e acetato sodico fuso, in palloncino a ricadere a bagno di lega per sette ore, dà luogo alla formazione di una polvere grigia, che si separa per trattamento con acqua. Nella soluzione acquosa quell'odore di lampone, che è il caratteristico comportamento di questi azoisoeugenoli, è marcatissimo più che negli altri casi già citati; anche diluendo con molta acqua la soluzione, il profumo gradevolissimo perdura in tutta la sua intensità. La soluzione inoltre presenta una bella fluorescenza azzurrognola.

Il comportamento con cloruro ferrico e con la fenilidrazina non differisce sensibilmente da quello descritto per gli altri azoisoeugenoli.

V.

α-naftilazoisoeugenolo.

Si prepara come il composto precedente, partenzo dall'α-naftilamina.

È una polvere rosso-bruna amorfa, che si decompone senza fondere. Si purifica nella stesso modo del β-naftilazoiseugenolo.

Sost. gr. 0,2711; N cc. 21, T. 22° e H. 762, 1 mm.

	Trovato °/₀	Calcolato per $C_{20}H_{18}O_2N_2$
N	8,7	8,8

Si comporta analogamente al prodotto precedente.

VI.

O-nitrobenzolazoisoeugenolo.

Si ottiene diazotando il cloridrato dell'o-nitranilina e copulando, col solito processo, il diazosale con la soluzione alcalina dell'isoeugenolo.

È una polvere rosso-bruna, amorfa, che non mostra nessuna tendenza a cristallizzare e che si può purificare per soluzione negli alcali e riprecipitazione con una corrente di anidride carbonica. A 60° comincia ad alterarsi: a 120° circa si inizia lentamente la decomposizione, senza fondere.

La presenza del gruppo N_2 nella sua molecola fa aumentare in modo rilevante la sua solubilità negli alcali diluiti.

È facilmente solubile nei solventi organici, ma da nessuno di essi si può ottenere cristallizzato.

Ha comportamento simile ai composti precedenti.

VII.

P-nitrobenzolazoisoeugenolo.

Venne preparato partendo dalla p-nitroanilina.

È una polvere simile alla precedente, con cui ha comuni i caratteri di solubilità e il comportamento chimico.

Chimica. — *Azioni chimiche della luce.* Nota di R. Ciusa [1], presentata dal Socio G. Ciamician.

Come è noto, uno dei fenomeni che la luce induce sui composti non saturi è il passaggio di un isomero stereochimico nell'altro. In generale la forma « cis-trans » passa nella forma « cis ».

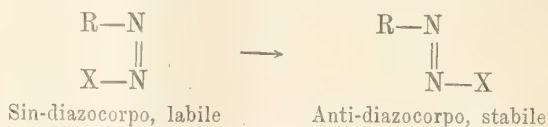
Ciamician e Silber, studiando l'azione della luce sulle tre nitrobenzalantiossime, hanno trovato che esse si trasformano nelle rispettive nitrobenzalsinossime [2].

$$\begin{matrix} (o\,,m\,,p)\ NO_2\ C_6H_4\ CH \\ \| \\ HON \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} (o\,,m\,,p)\ NO_2\ C_6H_4\ CH \\ \| \\ NOH. \end{matrix}$$

Come Hantzsch ha insegnato, esiste la più stretta analogia fra le isomerie dipendenti rispettivamente dal doppio legame etilenico, dal doppio legame fra carbonio e azoto, e dal doppio legame fra azoto ed azoto [3].

I corpi diazoici riferentisi a quest'ultimo caso possono esistere in due forme stereisomere [4]

$$\begin{matrix} R{-}N \\ \| \\ X{-}N \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R{-}N \\ \| \\ N{-}X \end{matrix}$$

Sin-diazocorpo, labile — Anti-diazocorpo, stabile

e delle quali la labile passa facilmente nella forma stabile.

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica agraria dell'Università di Bologna.

[2] Questi Rendiconti XII, 2° sem. 1903, 528. La m-nitrobenzalantiossima sembrava far eccezione: per esperienze eseguite, e che formeranno oggetto di una prossima Nota, posso affermare che anche quest'ossima si comporta normalmente.

[3] B. 27, 1702.

[4] B. 28, 1734.

Era presumibile che anche per questi corpi la luce favorisse, ed accelerasse il passaggio dell'isomero meno stabile in quello stabile: le esperienze che seguono, e che mi riservo di continuare, hanno confermato perfettamente la mia previsione, dando così una prova indiretta che l'isomeria dei corpi diazoici è geometrica e non di struttura.

Ho cominciato queste ricerche dai cianuri dei corpi diazoici, pel fatto che essi sono relativamente di facile preparazione ed abbastanza stabili. Il cianuro del sin-tribromodiazobenzolo fu preparato nel modo seguente.

5 gr. di s-tribromoanilina si sospendono in 25 gr. di alcool assoluto, cui si aggiunge un poco più della quantità calcolata di acido solforico.

Sul miscuglio, raffreddato con ghiaccio, si fa passare una rapida corrente di acido nitroso fino a completa soluzione della tribromoanilina, ed il solfato del s-tribromodiazobenzolo si precipita con etere raffreddato con ghiaccio e sale — un eccesso d'acido solforico impedisce la cristallizzazione del solfato — si filtra alla pompa, il sale si lava con etere freddo e si secca rapidamente nel vuoto (1).

Il solfato così preparato è puro e sciolto in acqua dà con cromato potassico un precipitato giallo di cromato di s-tribromodiazobenzolo, che, lavato con etere e seccato nel vuoto si presenta in cristallini aghiformi giallo-chiari. Questo cromato è solubile in alcool, insolubile negli altri solventi, lasciato a sè nel vuoto si mantiene inalterato, esplode però con violenza straordinaria scaldato od a contatto dell'acido nitrico fumante.

Gr. 0,4277 di sost. diedero gr. 0,0758 di Cr_2O_3

$Br_3C_6H_2N_2HCrO_3$ Calc. Cr. 11,74. Trov. 12,12.

Alla soluzione acquoso-alcoolica del solfato raffreddato a-10° si aggiunge goccia a goccia una soluzione acquoso-alcoolica di cianuro di potassio parimenti raffreddato a 10°. Il miscuglio deve rimanere acido. Il sin-cianuro che precipita si filtra alla pompa, si lava con acqua a 0°, e si purifica sciogliendolo in alcool freddo e riprecipitandolo con acqua a 0°. Si ottengono così delle scaglie gialle fondenti esattamente a 59° (2).

Gr. 3 di sin-cianuro sciolti in 20 gr. di benzolo secco furono esposti alla luce dal 23-6-1906 al 26-6-1906. Aperto il tubo ed evaporato il benzolo nel vuoto rimane una sostanza rosso-cristallina, che cristallizzata dall'alcool si presentava in aghetti rosso-scuri fondenti a 149°. Hantzsch e Schultze danno per punto di fusione del cianuro dell'anti-s-tribromo diazo-benzolo 147°.

(1) Vedi anche Silberstein J. P. [2] 27, 113. Ho creduto utile descrivere per disteso la preparazione del solfato del tribromodiazobenzolo, pel fatto che la descrizione fattane da Silberstein non mi sembra completa.

(2) Hantzsch e Schultze, B. 28, 666.

Gr. 0,1222 di sost. diedero gr. 0,1038 di CO_2 e gr. 0,0122 d. H_2O
Gr. 0,1073 di sost. diedero cm³ 11 di N (29°, 766 mm)

$Br_3C_6H_2N_2CN$. Calc. c. 22,83; H 0,54; N 11,41.
Trov. » 23,16; » 1,10; » 11,27.

Dalla prova all'oscuro si riottenne il sin-s-tribromodiazobenzolcianuro inalterato. La soluzione precedentemente colorata in giallo, si era colorata però in rossastro.

Chimica. — *Sopra i β-nitroisapioli* (¹). Nota di E. Rimini ed F. Olivari, presentata dal Socio E. Paternò.

Per azione del cloruro di acetile sul nitrosito di anetolo e successiva distillazione nel vuoto del composto acetilato, il Toennies (²) ottenne un prodotto che erroneamente ritenne per una monossima del dichetone dell'anetolo.

Più tardi Angeli (³) facendo agire la potassa alcoolica sul nitrosito di isosafrolo, preparò un prodotto di natura analoga a quello del Toennies.

In seguito in collaborazione con Rimini (⁴) ne modificò il metodo di preparazione, producendolo cioè per azione della piperidina sul nitrosito.

Il buon rendimento permise uno studio particolareggiato di questa sostanza sino a determinarne la costituzione, che risultò quella di un β-nitroisosafrolo:

$$(O_2CH_2)C_6H_3 - CH = C(NO^2) - CH_3$$

costituzione questa che fu poi confermata dallo stesso Angeli (⁵) colla sintesi operata per mezzo del piperonalio e del nitroetano.

Molto posteriormente il Wallach (⁶) il quale, secondo sue dichiarazioni, non conosceva le succitate ricerche di Angeli e Rimini, preparò e studiò il β-nitroanetolo, il β-nitroisosafrolo ed il β-nitrometilisoeugenolo, confermando la struttura già data per questi composti.

Lo scorso anno Rimini (⁷) preparò la β-nitroisomiristicina.

Noi abbiamo completato la preparazione dei β-nitroderivati dei composti sinora conosciuti della serie dell'anetolo, e ci siamo indotti a farne oggetto della presente Nota avendo potuto altresì isolare ed identificare una sostanza che in piccolissima quantità accompagna la formazione del nitrocomposto.

Le interessanti ricerche di Ciamician e Silber hanno dimostrato che in natura esistono due diversi apioli, uno nell'olio di prezzemolo, l'altro nel-

(¹) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Farmaceutica della R. Università di Sassari.

(²) Berl. Ber. 20, pag. 2983.

(³) Gazz. Chim. Ital, XXII, parte II, pag. 446.

(⁴) Gazz. Chim. Ital. XXVI, parte I, pag. 7

(⁵) Gazz. Chim. Ital. XXIX, parte I, pag. 275.

(⁶) Liebig's Annalen 332, pag. 305.

(⁷) Gazz. Chim. Ital. XXXV, parte I, pag. 406.

l'olio di aneto, i quali per trattamento con potassa alcoolica o meglio con etilato sodico, danno origine a due nuovi prodotti isomeri, cioè a due isapioli.

Di entrambi questi isapioli noi abbiamo preparato i rispettivi β-nitroderivati.

Il nitrosito d'isapiolo d'aneto, preparato colle modalità indicate da uno di noi ([1]), è costituito da una polvere finissima, giallocitrina che fonde con decomposizione verso 134°.

Gr. 0,2405 di sostanza diedero cc. 20,4 di azoto misurati a 21° ed a 756 mm. di pressione.

In cento parti:

Calcolato per $C_{12}H_{14}N_2O_7$	Trovato
N = 9,39	9,60

Questo nitrosito, sospeso in alcool, si scioglie con leggero riscaldamento e con svolgimento gassoso nella piperidina; la soluzione per aggiunta di acqua diviene lattiginosa e col riposo lascia un piccolo deposito.

Filtrando e facendo gorgogliare a traverso il liquido filtrato, di colore leggermente giallognolo, una corrente di acido carbonico, si separa un bel precipitato giallo che ricristallizzato dall'alcool fonde a 94°-95°.

La piccola quantità d'isapiolo d'aneto di cui disponevamo (tre grammi) non ci ha permesso di estendere le nostre indagini.

Peraltro una determinazione di azoto, il modo di formazione ed il colore, non lasciano alcun dubbio che si tratti del β-nitroisapiolo d'aneto.

Gr. 0,4116 di sostanza diedero cc. 19,6 di azoto misurati a 21° ed a 756 mm. di pressione.

In cento parti:

Calcolato per $C_{12}H_{13}NO_6$	Trovato
N = 5,24	5,39

Il β-nitroisapiolo di prezzemolo, che noi abbiamo preparato in modo perfettamente identico, cristallizza dall'alcool in magnifici aghi setacei di color giallo, i quali fondono a 96°.

Gr. 0,4267 di sostanza diedero cc. 19,8 di azoto misurati a 13° ed a 768 mm. di pressione.

In cento parti

Calcolato per $C_{12}H_{13}NO_6$	Trovato
N = 5,24	5,54

Trattando la soluzione acetica di questo nitroderivato con bromo sino a persistenza di colore, versando poi in molt'acqua ed eliminando con anidride solforosa l'eccesso di bromo, si ottiene una polvere lievissimamente giallognola che, riscaldata su lamina di platino, deflagra, e cristallizza dall'alcool in laminette che fondono a 120°.

Il prodotto era in quantità insufficiente per un'analisi; ma dopo quanto uno di noi ha dimostrato a proposito dell'azione del bromo sulla β-nitroiso-

([1]) Gazz. Chim. Ital. XXXV, parte I, pag. 406.

miristicina [1], con tutta probabilità esso è da considerarsi come un bromoderivato della seguente costituzione:

$$(O_2CH_2)(OCH_3)_2 - C_6Br - CH = C(NO_2) - CH_3$$

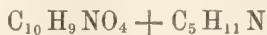
Il β-nitroisapiolo di prezzemolo trattato in soluzione acquosa alcoolica con quantità equimolecolari di cloridrato d'idrossilammina e carbonato sodico, dà origine ad una sostanza perfettamente bianca che purificata, per ripetute cristallizzazioni dall'alcool, fonde a 160° ed all'analisi dà numeri i quali concordano con quelli richiesti dall'apiolaldossima.

Gr. 0,3593 di sostanza diedero cc. 19 di azoto misurati a 13° ed a 765 mm. di pressione.

In cento parti:

Calcolato per $C_{11}H_{10}NO_5$	Trovato
N = 6,22	6,29

Parecchi anni or sono, Angeli in collaborazione con uno di noi ebbe a dimostrare che dalle acque madri della preparazione del β-nitroisosafrolo, si separa una sostanza bianca, fusibile verso i 134° che deve considerarsi come un prodotto di addizione del nitrocomposto colla piperidina:

$$C_{10}H_9NO_4 + C_5H_{11}N$$

Nella preparazione della β-nitroisomiristicina e del β-nitroisapiolo di prezzemolo, ci è stato dato di isolare dalle acque madri oltre del composto di addizione della piperidina, di cui non abbiamo creduto apportuno occuparci, un'altra sostanza la quale si forma in piccolissima quantità.

Per la identificazione ci siamo serviti di quella isolata nella preparazione della β-nitroisomiristicina.

Cristallizzata dall'alcool, in cui è abbastanza solubile, fondeva a 115°; le analisi peraltro hanno posto in evidenza che essa conteneva costantemente tenuissime quantità di azoto da attribuirsi anzichè ad azoto costituente della molecola, ad impurità presumibilmente dovute a traccie del composto di addizione colla piperidina, che l'inquinavano e dalle quali, data la scarsità del materiale, non era possibile liberarla con ripetute cristallizzazioni.

Il punto di fusione, il quale si avvicinava a quello dell'aldeide miristicinica (130°), ci ha fatto dubitare di aver a che fare con questa sostanza e ci ha indotto a trattarla con semicarbazide.

Abbiamo così potuto preparare un semicarbazone poco solubile in alcool e dal quale cristallizza lentamente in minutissimi aghi bianchi setacei che fondono con leggera decomposizione a 215°.

L'analisi ha dato numeri i quali sufficientemente concordano con quelli richiesti dalla formula del semicarbazone nell'aldeide miristicinica.

[1] Gazz. Chim. Ital. XXXV, parte I, pagg. 408-411.

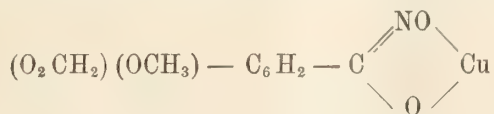
Gr. 0,1596 di sostanza diedero cc. 26,7 di azoto misurati a 25° ed a 735 mm. di pressione.

In cento parti:

Calcolato per $C_{10}H_{11}N_3O_4$	Trovato
N = 17,72	18,02

Per meglio stabilire la natura aldeidica dello nostra sostanza, l'abbiamo posta a reagire coll'acido benzolsolfoidrossilamminico nelle condizioni richieste per tal genere di ricerca [1].

Abbiamo così ottenuto un liquido che, acidificato con acido solforico, dà evidentissima, col percloruro ferrico, la colorazione violetta degli acidi idrossammici; se invece lo si acidifica con acido acetico e si aggiunge una soluzione satura di acetato di rame, si ottiene un precipitato color verde-bottiglia che, lavato su filtro ripetutamente con acqua ed asciugato prima all'aria, poi in istufa a 110° fino a costanza di peso, ad una determinazione di azoto dà numeri i quali conducono alla seguente formola:

$$(O_2CH_2)(OCH_3) - C_6H_2 - C \begin{matrix} \nearrow NO \searrow \\ \\ \searrow O \nearrow \end{matrix} Cu$$

Gr. 0,3304 di sostanza diedero cc. 16,6 di azoto misurati a 22° ed a 746 mm. di pressione.

In cento parti:

Calcolato per $C_9H_7NO_5Cu$	Trovato
N = 5,14	5,75

Il prodotto che si forma nella preparazione del β-nitroisapiolo di prezzemolo, era formato di minutissimi aghi i quali fondevano verso 100°; punto di fusione assai prossimo a quello che Ciamician e Silber diedero per l'aldeide apiolica (102°).

Sia per la esigua quantità del materiale e più ancora in seguito alle ricerche sopra riportate, ci siamo limitati a far reagire una piccolissima porzione della sostanza coll'acido benzosolfoidrossilamminico ed abbiamo poi, col percloruro di ferro, constatata la formazione di un acido idrossammico, fatto questo che depone in modo assoluto sulla natura aldeidica del prodotto in esame.

In seguito a questa dimostrazione delle aldeidi miristicinica ed apiolica, rimane provato che oltre i β-nitroderivati ed i loro prodotti di addizione colla piperidina, per opera di questa base sui nitrositi, si ottengono altresì piccolissime quantità di aldeide, la cui formazione si può spiegare ammettendo un'azione ulteriore della piperidina sul nitrocomposto che, come fu dimostrato a suo tempo, è suscettibile di scindersi, per idrolisi, in aldeide e nitroetano.

(1) Gazz. Chim. Ital. XXXI, parte II, pag. 84.

Fisiologia. — *Effetti delle iniezioni di succo d'ipofisi sull'accrescimento somatico* [1] Nota del dott. Ugo Cerletti [2], presentata dal Socio L. Luciani.

Scarso contributo alla conoscenza delle funzioni sull'ipofisi cerebrale hanno portato le prime numerose ricerche sperimentali, che miravano a determinare gli effetti della distruzione dell'organo o l'azione fisiologica immediata degli estratti ipofisarî. I numerosi fatti descritti, lungi dal consentire il costituirsi d'una dottrina convincente, hanno formato e formano tutt'ora oggetto di vive discussioni circa il loro valore e la loro interpretazione. Convien riconoscere che noi siamo debitori delle teorie per ora più plausibili, intorno alle funzioni della ipofisi, alla clinica e precisamente ai numerosi studî sulla patogenesi di quella singolare malattia delle ossa che va sotto il nome di acromegalia.

La teoria patogenetica che oggi è più generalmente accettata è ancor quella che fa capo al Tamburini [3], per la quale si ammette che la sindrome acromegalica dipenda da una iperfunzione della ipofisi. Ma, con l'accrescersi della casistica dell'acromegalia, meglio si vennero delineando gli intimi rapporti che esistono tra certi fenomeni del gigantismo e i fatti acromegalici, rapporti che, illustrati specialmente per opera del Tamburini e del Massalongo [4], permettevano più tardi a Brissaud e Meige [5] di formulare

[1] Dal Laboratorio di Anatomia patologica della R. Clinica psichiatrica di Roma, diretta dal prof. A. Tamburini.

[2] Bibliografia. — I limiti ristretti di questa Nota sommaria non mi consentono di risalire all'ampia letteratura sull'argomento, che, del resto, si trova molto diligentemente riunita e commentata in recenti pubblicazioni, fra le quali v., per l'acromegalia: Schütte, *Die patholog. Anat. der Akromegalie* (Centralbl. f. Allgem. Path. und path. Anat., 1898, pag. 591); Pittaluga, *Contributo alla casuistica dell'acromegalia* (Annali dell'Istit. Psich. di Roma, 1902, pag. 74); Modena, *L'acromegalia* (Riv. Sperim. di Freniatria, 1903, fasc. III, IV, pagg. 629 e 843); Launois et Roy (v. più oltre). E, per le ricerche sperimentali sull'ipofisi: Caselli (v. più oltre); Lo Monaco, e v. Rynberk, *Sulla funzione dell'ipofisi cerebrale* (Rendic. Accad. dei Lincei, 1901, vol. X, pagg. 172, 212); Scaffidi, *Ueb. d. feineren Bau u. die Funktion der Hypophysis des Menschen* (Arch. f. mikrosk. Anat. Bd. LXIV, 1904); Guerrini, *Sulla funzione dell'ipofisi* (Sperimentale, 1904, pag. 837); Fichera, *Sulla distruzione dell'ipofisi* (Sperimentale, 1905, pag. 739).

[3] Tamburini, *Contributo alla patogenesi dell'acromegalia* (Congresso Intern. Roma, 1894, 4 apr. e Rivista Sperim. di Fren. 1894, pag. 559; 1895, pag. 414).

Id. *Dell'acromegalia* (IX Congr. della Soc. Freniatrica 1897). *De l'acromégalie* (Congrès intern. de neurolog. Bruxelles, 1897).

[4] Massalongo, *Sull'acromegalia* (Riforma medica, 1892, vol. III).

[5] Brissaud et Meige, *Gigantisme et acromégalie* (Journal de médecine et de chir. pratiques, 25 janv. 1895, pag. 49).

l'unificazione clinica delle due sindromi nell'elegante aforisma: « L'acromegalia è il gigantismo dell'adulto, il gigantismo è l'acromegalia dell'adolescente », unificazione che, recentemente, sulla traccia del Woods Hutchinson [1], venne estesa anche alla loro patogenesi, da Launois et Roy [2], nella formula: « L'acromegalia ed il gigantismo acromegalico costituiscono una sindrome ipofisaria ».

Il concetto patogenetico verso cui tende ormai la massima parte dei clinici sarebbe adunque il seguente: L'iperfunzione dell'ipofisi cerebrale, nel periodo che precede la ossificazione delle cartilagini epifisarie, darebbe origine ad un maggior sviluppo in lunghezza delle ossa, specialmente delle ossa degli arti, donde il gigantismo; invece l'iperfunzione dell'ipofisi, iniziantesi dopo avvenuta la ossificazione delle cartilagini epifisarie, darebbe origine alle ipertrofie ossee proprie dell'acromegalia.

Questo precisarsi delle ipotesi circa la fisiopatologia dell'ipofisi, non poteva mancare di ripercuotersi nel campo dello sperimento, e, infatti, nel 1900, il Caselli [3] cerca di determinare l'influenza dell'ipofisi sull'accrescimento dell'organismo, distruggendo la pituitaria in animali di tenera età. Per la grande mortalità che comporta la grave operazione, egli non riuscì a mantenere in vita che un solo cane, durante 56 giorni, in capo ai quali esso pesava circa 900 grammi meno del cane di controllo. Ne concludeva che « un arresto funzionale dell'ipofisi, negli animali in via di sviluppo, apporta un ritardo nel normale accrescimento del loro organismo ». Nel 1905, il Fichera [4] ripeteva l'esperimento. Operando su giovani polli, egli potè ottenere la distruzione totale dell'ipofisi in quattro polli, i quali, quattro mesi dopo l'operazione, erano manifestamente più piccoli dei polli di controllo: in due di essi si constatava una differenza in meno, sul peso medio, rispettivamente di grammi 650 e 720. Per l'esiguo numero delle esperienze, l'A. non crede di poter mettere senz'altro questo ritardo o arresto di sviluppo in rapporto unico e costante con la lesione o la distruzione dell'ipofisi; certo è che l'aver egli dimostrato, in precedenti ricerche [5], che negli animali castrati (in cui si determina il noto iperaccrescimento a carico specialmente dello scheletro), si presenta costantemente e molto precocemente una ipertrofia dell'ipofisi, rendeva di grande attualità l'esperimento e ne confortava non poco le conclusioni.

[1] Woods Hutchinson, *The pituitary Gland as a factor in Acromegaly and Giantism* (New York med. Journ., 12 marz-2 apr. 1898 e 21-28 lugl. 1900, pag. 92).

[2] Launois et Roy, *Études biologiques sur les Géants*. Paris, Masson, 1904, pag. 193.

[3] Caselli, *Sulla influenza della funzione dell'ipofisi sullo sviluppo dell'organismo* (Riv. Sperim. di Fren., marzo 1900, pag. 176).

[4] Fichera, *Sulla distruzione dell'ipofisi* (Sperimentale, 1905, pag. 739).

[5] Id. *Sulla ipertrofia della pituitaria consecutiva alla castrazione* (Policlinico, vol. XII, 1905).

Riprendendo l'importante problema, io mi sono proposto di studiare, con una prima serie di esperimenti, gli effetti che il succo ipofisario, introdotto dell'organismo di animali in via di sviluppo, può avere sul loro accrescimento somatico.

Mi dispenso di far qui menzione delle numerose ricerche che sono state fatte con diversi estratti dell'ipofisi, per studiarne l'azione fisiologica immediata sul sistema circolatorio, sul sistema nervoso ecc., in quanto queste ricerche non interessano direttamente il mio assunto.

L'opoterapia ipofisaria, tentata da Pierre Marie e Marinesco (1), e da Mendel (2) mediante ingestione d'ipofisi, non ha dato risultati conclusivi. Schiff (3) ha notato che, durante questo trattamento, si ha un'aumentata eliminazione di acido fosforico, e ne deduce che l'ingestione d'ipofisi, analogamente all'ingestione di tiroide, esercita verosimilmente uno stimolo negli scambî organici e sulle eliminazioni. Lo stesso fatto avrebbe osservato anche il Moraczewski (4). Vassale e Sacchi (5) videro migliorare lo stato degli animali, in cui avevano distrutta l'ipofisi, in seguito ad iniezioni sottocutanee di succo ipofisario. Caselli (6), sottoponendo conigli e cani di giovane età ad iniezioni ipodermiche d'un estratto glicerico filtrato d'ipofisi di bue, nella maggior parte dei suoi animali non ebbe a rilevare alcun fenomeno degno di nota; in due cani soltanto notò fenomeni cachettici. Infine il Parhon (7), in una recente pubblicazione ha annunziato di aver intrapreso ricerche iniettando in animali castrati, nei quali si determina l'ipertrofia pituitaria, un estratto d'ipofisi cerebrale ipertrofica tratta da animali castrati, della stessa specie, nell'obbiettivo di riprodurre la sindrome acromegalica. Finora però, egli non ha dato notizia dei risultati di queste progettate esperienze.

I miei esperimenti volsero fin'ora sopra 16 cavie, 36 conigli e 6 cani. Ho diviso le cavie e i conigli per covate, nelle quali suddividevo gli animali a coppie, mettendo insieme quelli il cui peso più era vicino. Di queste coppie, un animale veniva sottoposto al trattamento ipofisario, l'altro veniva tenuto per controllo. Ho cercato di disporre nelle coppie varie combinazioni

(1) Pierre Marie et Marinesco, *Sur l'anatomie pathologique de l'Acromégalie* (Arch. de med. expérim. et d'anatomie path., 1891, pag. 539).

(2) Mendel, Dal Launois et Roy.

(3) Schiff, *Hypophysis und Thyreoidea in ihrer Einwirkung auf den menschlichen Organismus* (Zeitschrift. f. Klin. Med. 1897. Bd. 32. e Wiener Klin. Woch. 1897, n. 12. pag. 279).

(4) Moraczewski, *Stoffwechsel bei Akromeg. unter der Behandlung mit Sauerstoff*, etc. (Zeitsch f. Klin. med. 1901. Bd. XLIII. H. 3. 4).

(5) Vassale e Sacchi, *Sulla distruzione della gland. pituitaria* (Riv. sperim. di Freniatria, 1892, pag. 559).

(6) Caselli, *Studî anatomici e sperim. sulla fisio-patologia della glandola pituitaria.* (Reggio nell'Emilia, Calderini, 1900, pag. 124 e segg.)

(7) Parhon, *Patogenia si tratamentul Acromegaliei* (Revista Stüntelor medicale, 1905).

dei sessi. Il peso delle cavie, all'inizio dell'esperimento, variava dai 140 ai 300 grammi; quello dei conigli, dai 350 ai 500 grammi. Tutti gli animali hanno sempre vissuto insieme, nelle identiche condizioni di vita.

Partendo dal presupposto che, ove l'ipofisi abbia eventualmente una funzione in rapporto con l'accrescimento somatico in genere, scheletrico in ispecie, è probabile che essa presenti il *maximum* di questa sua attività nel periodo dello sviluppo, io mi son proposto di servirmi, in questa serie di esperienze, d'ipofisi di animali in via d'accrescimento. Per le difficoltà materiali inerenti al modo di procacciarsi in quantità sufficiente le ipofisi necessarie durante un esperimento di lunga durata, ho dovuto rinunziare a servirmi di ipofisi tratte da animali della stessa specie di quelli sottoposti alla esperienza, quindi mi sono servito esclusivamente di ipofisi di piccoli agnelli. Il volume di una di queste ipofisi uguaglia quello di due chicchi di caffè, affrontati per la loro faccia piana; il peso varia tra 20 e 30 centigrammi.

Nell'obiettivo di evitare per quanto possibile ogni manipolazione del materiale che potesse alterarne le proprietà biochimiche, ho incominciato col sottoporre i miei animali all'innesto intraperitoneale di una ipofisi di agnello, ripetendo l'operazione ogni 10 giorni circa. Mi sorse poi il dubbio che lo stato generale degli animali avesse a soffrire per il periodico ripetersi dell'operazione non lieve, la quale, d'altro, canto, per l'inerente pericolo di infezione, metteva di continuo a repentaglio l'esito dell'esperimento, e perciò ho cambiato tecnica, sottoponendo gli stessi animali ad iniezioni sottocutanee di una emulsione glicerico-acquosa d'ipofisi d'agnello, che preparavo nel modo seguente:

Estratte le ipofisi dal cranio di agnelli di recente uccisi, esse venivano accuratamente spogliate dei loro involucri connettivali, quindi si spappolavano in un mortaio insieme a glicerina (tante gocce, quante ipofisi) e lana di vetro. La fine poltiglia così ottenuta veniva centrifugata; si raccoglieva la parte liquida e di nuovo di spappolava il residuo solido in un poco di soluzione fisiologica; si centrifugava nuovamente e così via, ripetendosi la operazione 5 o 6 volte e cioè finchè altro non rimanesse, nel fondo della provetta, che la polvere di vetro candida. Si proporzionavano i liquidi in modo che una siringa di Pravaz del liquido totale, corrispondesse ad una ipofisi. Tutta questa preparazione si eseguiva avendo riguardo alle più scrupolose regole dell'asepsi.

Nelle cavie e nei conigli iniettavo una quantità d'emulsione corrispondente a circa $^3/_4$ d'ipofisi, ogni 5 o 6 giorni a seconda della quantità di materiale disponibile volta per volta. Dopo poche iniezioni ipodermiche, avendo osservato che, a volte, l'emulsione iniettata rimaneva a lungo accumulata nel sottocutaneo, formandovi noduli caseosi e anche veri ascessolini, ho abbandonato questo modo di somministrazione, ed ho preso ad iniettare la stessa emulsione nel cavo peritoneale. Queste iniezioni sono perfettamente tollerate

dagli animali, che non manifestano il minimo disturbo nello stato generale, neppure una apprezzabile elevazione di temperatura nè pochi minuti ed ore, nè parecchie ore dopo l'operazione. Non ho avuto un solo caso di sepsi.

La perfetta tolleranza a queste iniezioni m'indusse ad estendere l'esperimento ai cani. Ho potuto procurarmi una robusta e grossa cagna da pastore bastarda. Ne nacquero cinque femmine e un maschio che crebbero, nel canile della clinica, in ottime condizioni durante il primo mese di vita. In quest'epoca, quando cioè ho iniziato l'esperimento, i cucciotti pesavano rispettivamente: Maschio A: gr. 2250, Femmina B: gr. 2150, Femmina C: gr. 2100, Femmina D: gr. 2080, Femmina E: gr. 2070, Femmina F: gr. 1930. Ho scelto come controllo il cane B, che fu regolarmente sottoposto ad iniezioni endoperitoneali di 1 cc. di soluzione fisiologica alla quale eransi aggiunte 2 gocce di glicerina. I cani A, C, E, F, furono sottoposti alle iniezioni intraperitoneali della emulsione glicerico-acquosa d'ipofisi, in ragione di una ipofisi d'agnello ogni 3 giorni; infine il cane D fu sottoposto a un'identica serie di iniezioni d'una emulsione glicerico-acquosa di tiroide di agnello, tratta con lo stesso processo adottato per la preparazione dell'emulsione d'ipofisi, in ragione di 30 centigrammi di tessuto tiroideo per iniezione. Cinquanta giorni dopo l'inizio dell'esperimento, si sono sospese le iniezioni nel cane E, e invece si è raddoppiata la dose d'emulsione ipofisaria nel cane F.

Tutti gli animali: cavie, conigli e cani venivano pesati ogni 10 giorni circa, alla stessa ora. Nei cani furono eseguite metodiche misurazioni della gamba posteriore, mediante un calibro al millimetro, mantenendo la gamba ad angolo retto con la coscia e il piede ad angolo retto con la gamba; quindi prendendo come punti di repere il calcagno e la protuberanza patellare.

Questo metodo è il risultato di molti tentativi per procurarsi una misura comparativa anche grossolana sullo sviluppo delle ossa lunghe negli animali in vita. È certo che non fornisce cifre d'una esattezza ineccepibile, ma quando il cane sia tenuto immobile e si ripetano parecchie volte di seguito le misurazioni, si può notare che le differenze fra le varie cifre ottenute, oscillano entro 1-2 mm., quindi la media comporta un errore che, date le discrete proporzioni della gamba in questi animali, si può ritenere trascurabile. Nelle cavie e nei conigli, invece, essendo molto più brevi i segmenti dell'arto, l'errore suddetto risulta tutt'altro che trascurabile.

Con le cifre che rappresentano il peso successivo degli animali, ho disegnato tanti diagrammi quante coppie o gruppi di animali tenevo in esperimento. Parimenti ho costrutto un diagramma con le cifre che rappresentano la lunghezza delle gambe dei sei cani. Mi limito a presentare qui tre diagrammi relativi al peso delle cavie e tre relativi al peso dei conigli; dei cani, il diagramma del peso e quello dell'accrescimento delle ossa della gamba.

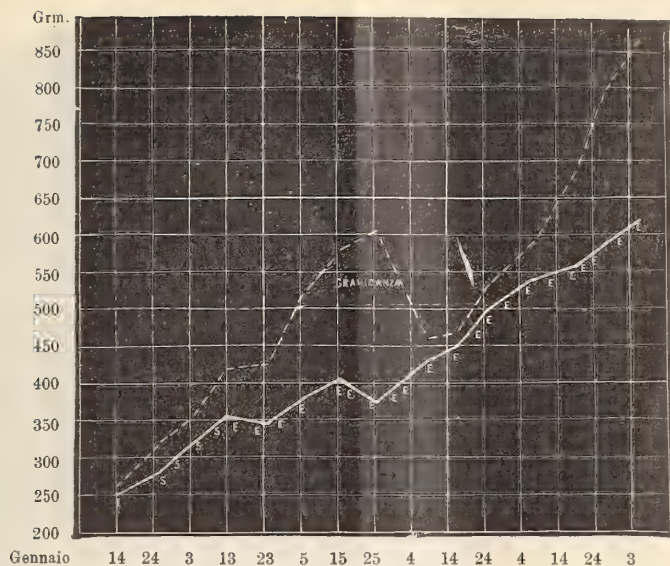



DIAGRAMMA N. 1: Cavie.

La linea continua rappresenta l'accrescimento in peso di una cavia di sesso femminile sottoposta al trattamento ipofisario durante 144 giorni. — I = Innesto intraperitoneale di 1 ipofisi d'agnello. S = Iniezioni sottocutanee di emulsione glicerico-acquosa d'ipofisi d'agnello. E = Iniezioni endoperitoneali della stessa emulsione. La linea tratteggiata rappresenta l'accrescimento in peso d'una cavia di sesso femminile nata dalla stessa genitrice e tenuta, come controllo, nelle identiche condizioni di vita della precedente. Nel mese di Marzo è intervenuta una gravidanza e un'altra è cominciata nel Maggio.

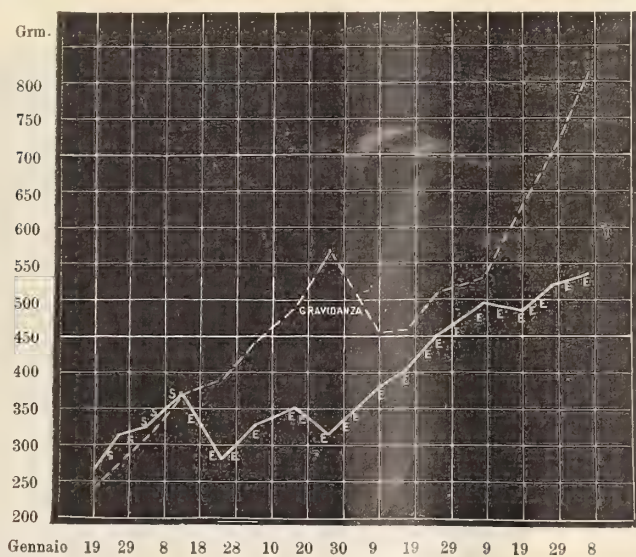



DIAGRAMMA N. 2: Cavie.

La linea continua rappresenta l'accrescimento in peso d'una cavia di sesso maschile sottoposta al trattamento ipofisario durante 138 giorni. — S = Iniezioni sottocutanee di emulsione glicerico-acquosa d'ipofisi d'agnello. E = Iniezioni endoperitoneali della stessa emulsione. La linea tratteggiata rappresenta l'accrescimento in peso di una cavia di sesso femminile, nata dalla stessa genitrice e tenuta come controllo. Nel mese di Marzo è intervenuta una gravidanza e un'altra è incominciata nel Maggio.

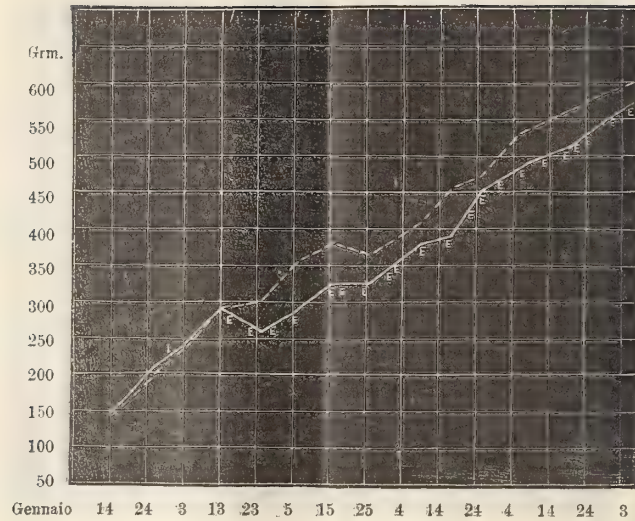



Diagramma N. 3: Cavie.

La linea continua rappresenta l'accrescimento in peso d'una cavia di sesso femminile sottoposta al trattamento ipofisario durante 130 giorni. — I = Innesto intraperitoneale d'una ipofisi d'agnello. E = Iniezioni endoperitoneali d'emulsione glicerico-acquosa d'ipofisi d'agnello. La linea tratteggiata rappresenta l'accrescimento in peso d'una cavia di sesso maschile, nata dalla stessa genitrice, tenuta per controllo.

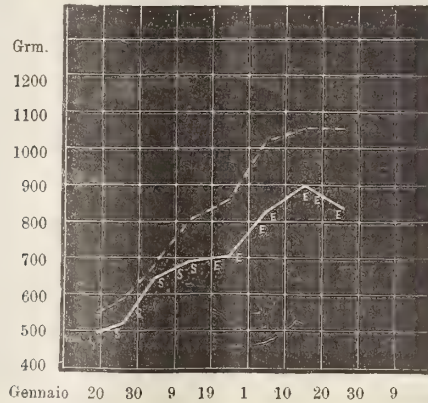



Diagramma N. 4: Conigli.

La linea continua rappresenta l'accrescimento in peso di un coniglio di sesso maschile sottoposto al trattamento ipofisario durante 60 giorni. S = Iniezioni sottocutanee di emulsione glicerico-acquosa d'ipofisi d'agnello. E = Iniezioni endoperitoneali della stessa emulsione. La linea tratteggiata rappresenta l'accrescimento in peso d'un coniglio di sesso maschile, nato dalla stessa genitrice, tenuto come controllo.

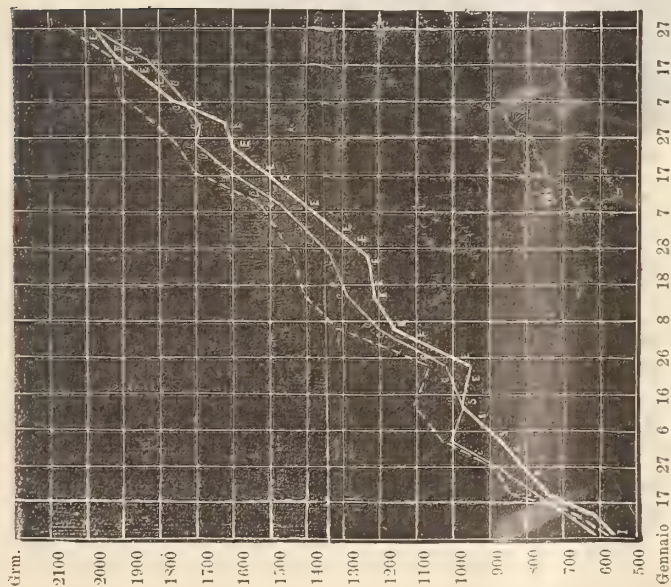



Diagramma N. 6: Conigli.

Le due linee continue rappresentano l'accrescimento del peso di due conigli di sesso femminile sottoposti al trattamento durante 140 giorni. — I (rispettivamente *i*) = Innesto intraperitoneale d'una ipofisi d'agnello. S = Iniezioni sottocutanee di emulsione glicerico-acquosa d'ipofisi d'agnello. E = (rispettivamente *e*) = Iniezioni endoperitoneali della stessa emulsione. La linea tratteggiata rappresenta l'accrescimento del peso d'un coniglio di sesso femminile, nato dalla stessa genitrice dei precedenti, tenuto per controllo.

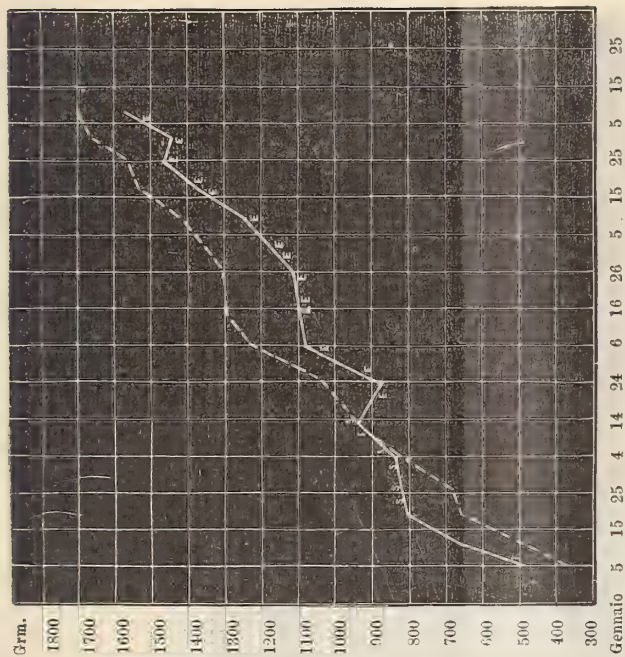



Diagramma N. 5: Conigli.

La linea continua rappresenta l'accrescimento del peso d'un coniglio di sesso maschile sottoposto al trattamento ipofisario durante 123 giorni. — I = Innesto intraperitoneale di una ipofisi d'agnello. S = Iniezioni sottocutanee di emulsione glicerico-acquosa d'ipofisi d'agnello. E = Iniezioni endoperitoneali della stessa emulsione. La linea tratteggiata rappresenta l'aumento del peso d'un coniglio di sesso maschile, nato dalla stessa genitrice e tenuto per controllo.

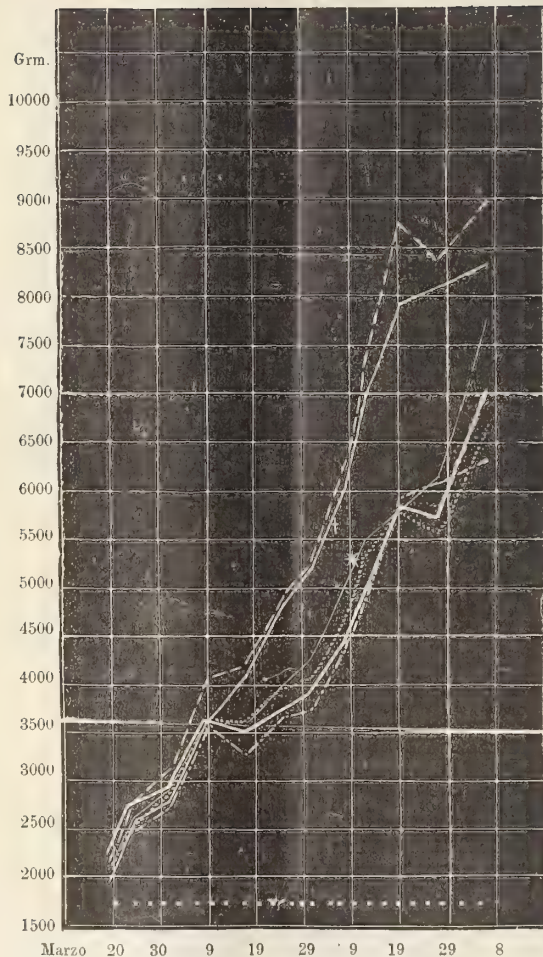



Diagramma N. 7: Cani.

La linea tratteggiata rappresenta il peso del cane B, controllo, sottoposto ad iniezioni endoperitoneali di soluzione fisiologica con l'aggiunta di glicerina. Il tracciato a punti e linee, che per i primi 50 giorni si mantiene più basso di tutti, indica il peso del cane D, sottoposto ad iniezioni endoperitoneali di emulsione di tiroide d'agnello. Le altre 4 linee indicano il peso dei 4 cani sottoposti ad iniezioni endoperitoneali di emulsione d'ipofisi d'agnello. La linea continua più grossa si riferisce al maschio; le altre alle femmine. La croce indica che da quel giorno il cane venne sottoposto all'iniezione di doppia quantità d'emulsione. L'asterisco, che si cessarono le iniezioni nel cane corrispondente. I piccoli quadrati in basso indicano il succedersi delle iniezioni. Durata dell'esperimento: 78 giorni.

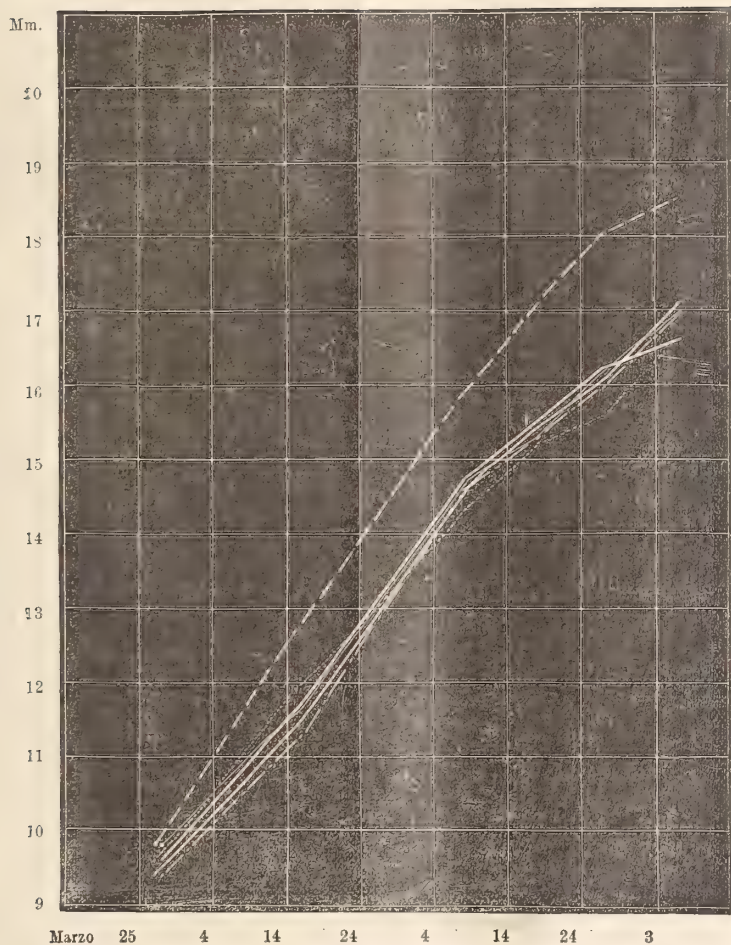



Diagramma N. 8: Cani.

Indica l'accrescimento in millimetri della gamba posteriore dei cani, di cui nel diagramma 7. La linea tratteggiata che più sale, si riferisce al cane di controllo B. Le altre linee si riferiscono ai restanti 5 cani, di cui 4 vengono sottoposti ad iniezioni endoperitoneali d'emulsione d'ipofisi e uno ad iniezioni d'emulsione di tiroide (tracciato a punti e linee).

ELEZIONI DI SOCI

Colle norme stabilite dallo Statuto e dal Regolamento, si procedette alle elezioni di Soci e Corrispondenti dell'Accademia. Le elezioni dettero i risultati seguenti per la Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali:

Furono eletti Soci nazionali:

Nella Categoria II, per la *Chimica*: Nasini Raffaele.

Nella Categoria IV, per l'*Agronomia*: Cuboni Giuseppe; per la *Fisiologia*: Stefani Aristide.

Furono eletti Corrispondenti:

Nella Categoria I, per la *Matematica*: Enriques Federico; per l'*Astronomia*: Di Legge Alfonso.

Nella Categoria II, per la *Chimica*: Piutti Arnaldo.

Nella Categoria III, per la *Geologia e Paleontologia*: De Lorenzo Giuseppe.

Nella Categoria IV, per la *Zoologia e Morfologia*: Lo Bianco Salvatore; per l'*Agronomia*: Giglioli Italo; per la *Fisiologia*: Bottazzi Filippo.

Furono inoltre eletti Soci stranieri:

Nella Categoria I, per la *Matematica*: Painlevé Paolo; per l'*Astronomia*: Gill David; per la *Geografia matematica e fisica*: Fischer Teobaldo.

Nella Categoria II, per la *Fisica*: Michelson Abramo Alberto.

Nella Categoria IV, per la *Botanica*: Warming Eugenio; per la *Zoologia e Morfologia*: Ramon y Cajal Santiago; per l'*Agronomia*: Eriksson Jakob.

L'esito delle votazioni venne proclamato dal Presidente con Circolare del 15 luglio 1906; le elezioni dei Soci nazionali e stranieri furono sottoposte all'approvazione di S. M. il Re.

V. C.

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª TRANSUNTI.
2ª MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — TRANSUNTI. Vol. I-VIII. (1876-84).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — RENDICONTI Vol. I-VII. (1884-91).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — RENDICONTI *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XV. (1892-1906). Fasc. 2°. 2° sem.
RENDICONTI *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIV. (1892-1905).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VI. Fasc. 1°-5°.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII. Fasc. 1°.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

ERMANNO LOESCHER & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze.*
ULRICO HOEPLI. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 15 luglio 1906.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

ELEZIONI DI SOCI

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Pubblicazione bimensile. *Roma 5 agosto 1906.* N. 3.

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XV.° — Fascicolo 3°

2° Semestre.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 5 agosto 1906.

ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 8 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei: qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell' art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all' autore. - *d*) Colla semplice proposta dell' invio della Memoria agli Archivi dell' Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall' art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica nell' ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto. è messa a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 5 agosto 1906.

Fisica. — *La scarica oscillatoria nei solenoidi con anima di ferro.* Nota del Corrispondente A. Battelli e di L. Magri.

1. In una Nota precedente [1] abbiamo studiato la scarica oscillatoria in un circuito costituito da filo di ferro. Nella Nota presente rivolgiamo la nostra attenzione ai caratteri della scarica stessa nei solenoidi di filo di rame muniti di anima di ferro.

Come abbiamo già accennato, è prevedibile che in queste ultime condizioni l'azione del ferro sulla scarica e specialmente sul periodo di oscillazione sia più manifesta, ed essa è stata già riscontrata sperimentalmente da alcuni sperimentatori.

Il Marchant in una brevissima lettera inviata alla Nature [2], riferisce di avere analizzato col metodo di Feddersen la scintilla dovuta alla scarica di un condensatore nelle condizioni ora accennate, e di potere in conseguenza stabilire le seguenti conclusioni:

1.° Che la presenza del ferro aumenta notevolmente il periodo di oscillazione e più ancora lo smorzamento.

2.° Che la scarica non è più un fenomeno esattamente periodico, poichè la durata delle singole oscillazioni va aumentando dal principio alla fine della scarica stessa, e ciò per il fatto che, variando μ con l'intensità del campo, varia conseguentemente anche il valore dell'autoinduzione del circuito.

Mentre il Marchant si occupava di questo argomento, anche noi, affatto indipendentemente [3], eravamo arrivati a conclusioni identiche alle sue, misu-

(1) Rend. Acc. Lincei, vol. XV, 2° sem. 1906, pag. 63.

(2) Nature, v. 62, 1900, pag. 413.

(3) N. C., serie V, Verbali delle adunanze della Società Ital. di Fisica, pag. CLXXXIV (1902).

rando sempre col metodo di Feddersen il periodo di oscillazione di scariche dovute a condensatori di varie capacità riuniti a circuiti fatti con fili di ferro, oppure a rocchetti di fili di rame con nuclei di ferro. In quest'ultimo caso se i fili di ferro costituenti il nucleo sono sottili, il periodo di oscillazione per la presenza del ferro aumenta notevolmente non solo, ma le fotografie mostrano con somma evidenza che la durata delle successive mezze oscillazioni costituenti la scarica va continuamente aumentando dal principio alla fine della scarica stessa; lo smorzamento è sempre notevole.

Se il nucleo di ferro è fatto con fili grossi, lo smorzamento è grandissimo, e minore è l'aumento di periodo.

Il Marchant ritorna in seguito sull'argomento (¹) e studia un metodo per calcolare quale debba essere l'andamento della curva di scarica di un condensatore riunito ad un rocchetto contenente ferro; per ottenere ciò suppone che anche con queste rapide oscillazioni i cicli di isteresi magnetica del ferro siano gli stessi di quelli che si ottengono per lente variazioni del campo. Il risultato a cui giunge concorda assai bene con quanto dà l'esperienza, e soprattutto mostra chiaramente come il periodo di oscillazione debba crescere in una stessa scarica, col diminuire dell'ampiezza di oscillazione

Ultimamente l'Hemsalech (²) ha messo in pratica un metodo rapido per decomporre con facilità una scarica oscillatoria nelle sue scintilline elementari. Egli fa scoccare la scintilla fra gli orli, quasi paralleli, di due lunghe lastrine metalliche affacciate fra di loro e giacenti nello stesso piano, e manda lungo questi orli un veloce getto d'aria; la scarica comincia nella parte più ravvicinata di queste lastrine, ma viene rapidamente spostata lungo i loro orli dal getto d'aria, e così si può vederla benissimo decomposta, durante il suo moto, nelle sue scariche elementari.

Quantunque il metodo debba più che altro prestarsi a ricerche qualitative, pure egli ha potuto notare anche in questo modo che la scarica di un condensatore attraversante un rocchetto viene profondamente e diversamente modificata a seconda che nel rocchetto si introducano cilindri di lamina di ferro o di altri metalli, e a seconda che — tagliandoli lungo una loro generatrice o lasciandoli interi — si ostacolano o no in essi le correnti di Foucault.

Egli conclude dicendo:

« Les courants de Foucault augmentent la fréquence d'oscillations par seconde, sans influer sur le nombre des oscillations dans chaque décharge.

« L'hystérèse du fer détruit les oscillations et en diminue plus ou moins la fréquence ».

Noi peraltro osserviamo che mentre era ben prevedibile e previsto che le correnti di Foucault dovessero aumentare la frequenza, non è esatto invece

(¹) Ph. Mag. (6) 5, pag. 155 (1903).

(²) C. R. v. 140, pag. 1322 (1905).

asserire che esse siano senza influenza sul numero di oscillazioni di ogni scarica, poichè esse aumentano lo smorzamento, ed anzi, come mostreremo tra poco anche sperimentalmente, nel caso del ferro producono una grandissima dissipazione d'energia.

Quanto poi alla causa dell'aumento del periodo per azione del ferro, questa è da ricercarsi nel valore elevato della sua permeabilità magnetica, e non nei fenomeni d'isteresi. L'Hemsalech non dice affatto se il periodo sotto l'azione del ferro si mantenga o no costante nelle successive oscillazioni componenti la stessa scarica; forse il suo metodo non si presta a tale ricerca.

2. Accingendoci anche noi a questo medesimo studio, abbiamo anzitutto reputato necessario sceverare dai risultati sperimentali gli effetti dovuti alle correnti di Foucault e all'alta permeabilità magnetica del ferro, da quelli che invece dipendono dalle caratteristiche speciali della curva di magnetizzazione del ferro (isteresi magnetica, saturazione magnetica, ecc.).

Fortunatamente i primi si possono vagliare teoricamente, almeno in via approssimata, ed il calcolo che da noi è stato fatto dimostra fino a qual punto essi influenzino il periodo di oscillazione e lo smorzamento della scarica. Noi perciò riportiamo qui tale calcolo, colla scorta del quale ci sarà poi facile interpretare fedelmente i nostri risultati sperimentali, che mirano soprattutto alla ricerca degli effetti dovuti alla forma speciale della curva di magnetizzazione del ferro, ed a confermare le previsioni teoriche sull'influenza delle correnti di Foucault.

Per le applicazioni che dovremo farne in una prossima Nota sulla curva di magnetizzazione del ferro, calcoleremo contemporaneamente anche il valore del momento magnetico del fascio di fili di ferro.

Il nucleo di ferro sia un fascio di fili posti in un rocchetto di lunghezza l avente N spire per centimetro; la frequenza, pur essendo molto elevata sia però tale che la lunghezza d'onda della corrente superi sempre notevolmente la lunghezza del filo del rocchetto, cioè supponiamo, in altre parole, che nell'interno del rocchetto (quando non vi è filo di ferro) il campo magnetico abbia dappertutto sensibilmente la stessa fase.

La intensità della corrente j sarà data ad ogni istante da:

$j = \mathrm{I}\cos pt =$ parte reale di $\mathrm{I}e^{ipt}$, ove $i = \sqrt{-1}$, p è 2π volte la frequenza, I è l'intensità massima.

Prendiamo per asse delle x l'asse del rocchetto e indichiamo con α, β, γ le componenti del campo magnetico e con a, b, c quelle dell'induzione magnetica.

Nell'interno del filo abbiamo:

$$a = b = 0,$$

e per c abbiamo la relazione:

$$\frac{d^2c}{dx^2}+\frac{d^2c}{dy^2}=\frac{4\pi\mu}{\sigma}\frac{dc}{dt}, \tag{1}$$

dove σ è al solito la resistenza specifica della sostanza che costituisce il nucleo.

Se i fili sono abbastanza lunghi, si può trascurare nello spazio compreso fra filo e filo l'azione della forza smagnetizzante dovuta al magnetismo libero agli estremi; allora, in quello spazio, il campo magnetico avrà lo stesso valore di quello che si avrebbe nel caso in cui nel rocchetto non ci fossero i fili, e in particolare sulla superficie laterale dei fili il campo magnetico sarà uniforme; ne segue che nell'interno di ciascun filo il campo magnetico sara simmetrico intorno all'asse del filo stesso, ossia dipenderà soltanto dalla distanza ϱ dall'asse del filo; e allora la (1) diventa:

$$\frac{d^2c}{d\varrho^2}+\frac{1}{\varrho}\frac{dc}{d\varrho}=\frac{4\pi\mu}{\sigma}\frac{dc}{dt}.$$

Ma essendo, la corrente, sinusoidale, anche c è sinusoidale e dello stesso periodo; quindi c è proporzionale ad e^{ipt}. Ne segue:

$$\frac{d^2c}{d\varrho^2}+\frac{1}{\varrho}\frac{dc}{d\varrho}-n^2c=0,$$

dove, per brevità, si è posto

$$n^2=\frac{4\pi\mu ip}{\sigma}.$$

L'integrale di quest'ultima è:

$$c=\mathrm{A}\mathrm{J}_0(inr)\,e^{ipt}\ (^1), \tag{2}$$

dove A è una costante ed J_0 è il simbolo della funzione di Bessel di 1ª specie e di ordine zero dell'argomento inr; cioè, ponendo

$$\xi=inr,$$

$$\mathrm{J}_0(\xi)=1+\frac{\xi^2}{1.2^2}+\frac{\xi^4}{1.2^2 4^2}+\cdots$$

Alla superficie dei fili

$$c=\mu\gamma=4\pi\mu\mathrm{N}j=4\pi\mu\mathrm{N}\mathrm{I}e^{ipt};$$

quindi, indicando con r il raggio del filo si ha:

$$4\pi\mu\mathrm{N}\mathrm{I}=\mathrm{A}\mathrm{J}_0(inr)$$

(1) Thomson, Rec. Res., pag. 189.

e cioè:

$$A = \text{parte reale } \frac{4\pi\mu NI}{J_0(inr)};$$

da cui:

$$c = \frac{4\pi\mu NI}{J_0(inr)} J_0(in\varrho)e^{ipt},$$

Cerchiamo adesso qual sia il momento magnetico M del nucleo di fili; indicando con m l'intensità di magnetizzazione avremo:

$$c = \gamma + 4\pi m;$$

ma poichè

$$\gamma = \frac{c}{\mu} = \frac{4\pi NI}{J_0(inr)} J_0(in\varrho)\, e^{ipt},$$

avremo:

$$m = \frac{c-\gamma}{4\pi} = \frac{(\mu - 1)\, NI}{J_0(inr)} J_0(in\varrho)\, e^{ipt},$$

e indicando con ν il numero dei fili che compongono il fascio:

$$M = \nu \int m dv = \frac{2\pi\nu(\mu - 1)\, lNIe^{ipt}}{J_0(inr)} \int_0^r \varrho J_0(in\varrho) d\varrho. \tag{3}$$

Il valore di questo integrale si può ottenere caso per caso, servendosi delle tabelle numeriche pubblicate da lord Kelvin [1] o, ancor più comodamente, servendosi delle curve disegnate a tole scopo dallo Zenneck [2]. Ma per studiare sommariamente l'andamento generale dei fenomeni, conviene trattare in modo speciale due casi limiti: quello in cui la corrente abbia una frequenza estremamente bassa e quello in cui, al contrario, essa abbia una frequenza estremamente alta.

Se si tratta di basse frequenze o di fili di diametro molto piccolo o di materiali di grande resistenza specifica per modo che i moduli di nr ed $n\varrho$ siano piccoli di fronte all'unità, allora $J_0(inr)$ e $J_0(in\varrho)$ sono sensibilmente eguali all'unità, m risulta costante nell'interno del filo, e si ha:

$$M = \nu\pi r^2 l(\mu - 1)\, NI \cos pt$$

ossia il momento magnetico è in fase con la corrente.

Per frequenze elevatissime $J_0(in\varrho)$ tende verso il valore assintotico:

$$J_0(in\varrho) = \frac{e^{n\varrho}}{\sqrt{2\pi n\varrho}}$$

[1] W. Thomson, Mathem. and Phys. papers 3, pag. 493. 1890.

[2] Drude's Ann. der Physik 11, pag. 1135. 1903.

e quindi:

$$M = 2\pi\nu\,(\mu - 1)\, l\mathrm{NI}e^{ipt}\int_0^r \varrho e^{n(\varrho - r)} \sqrt{\frac{r}{\varrho}}\, d\varrho =$$

$$= 2\pi\nu\,(\mu - 1)\, l\mathrm{NI}e^{ipt}\int_0^r \sqrt{r\varrho}\, e^{-n(r-\varrho)}\, d\varrho.$$

Per n grandissimo il fattore $e^{-n(r-\varrho)}$ è diverso da zero solo per i valori di ϱ molto vicini ad r, e perciò:

$$M = 2\pi\nu\,(\mu - 1)\, l\mathrm{NI}re^{ipt}\int_0^r e^{-n(r-\varrho)}\, d\varrho$$

ma $\int_0^r e^{-n(\varrho - r)}\, d\varrho = \frac{1}{n}(1 - e^{-nr})$ dove e^{-nr} è trascurabile di fronte all'unità cosicchè

$$M = 2\pi\nu\,(\mu - 1)\, l\mathrm{NI}r\,\frac{e^{ipt}}{n}.$$

Ora, essendo

$$n^2 = \frac{4\pi\mu p i}{\sigma} = \frac{4\pi\mu p}{\sigma}\, e^{\frac{\pi i}{2}}$$

si ha

$$n = 2\sqrt{\frac{\pi\mu p}{\sigma}}\, e^{\frac{\pi i}{4}},$$

e quindi

$$M = \nu\,(\mu - 1)\, l\mathrm{NI}r\sqrt{\frac{\sigma\pi}{\mu p}}\, e^{\left(pt - \frac{\pi}{4}\right)i};$$

prendendone la parte reale, si ha

$$M = \nu l\mathrm{NI}r\sqrt{\frac{\pi\sigma}{\mu p}}\,(\mu - 1)\cos\left(pt - \frac{\pi}{4}\right).$$

Per il caso poi in cui μ sia molto grande rispetto all'unità, possiamo anche scrivere più semplicemente:

$$M = \nu l\mathrm{NI}r\sqrt{\frac{\pi\sigma\mu}{p}}\cos\left(pt - \frac{\pi}{4}\right).$$

Il momento magnetico del fascio è dunque in ritardo di fase di $\frac{\pi}{4}$ rispetto all'intensità corrente.

Si vede da ciò che prendendo come ascisse i valori dell'intensità della corrente

$$j = \mathrm{I}\cos pt$$

e come ordinate i valori corrispondenti del momento magnetico M del fascio, la curva che ne risulta (curva di magnetizzazione) è una ellissi. In generale gli assi di questa ellissi sono inclinati rispetto agli assi coordinati.

Le coordinate di un punto generico di essa sono del tipo

$$x = h \cos \theta \quad , \quad y = k \cos \left(\theta + \frac{\pi}{4}\right),$$

ossia:

$$\frac{x}{h} = \cos \theta$$

$$y\frac{\sqrt{2}}{k} - \frac{x}{h} = \operatorname{sen} \theta .$$

Quadrando e sommando si ha:

$$\frac{2x^2}{h^2} - 2\frac{\sqrt{2}\,xy}{hk} + \frac{2y^2}{k^2} = 1.$$

Se indichiamo con φ_1 e φ_2 gli angoli che gli assi di questa ellisse fanno cogli assi coordinati, abbiamo:

$$\operatorname{tg} \varphi_1 = \frac{k^2 - h^2 \pm \sqrt{h^4 + k^4}}{\sqrt{2}\, hk}.$$

Il valore di questi angoli dipende unicamente dal rapporto $\frac{h}{k} = \lambda$; si ha

$$\operatorname{tg} \varphi_1 = \frac{1 - \lambda^2 \pm \sqrt{\lambda^4 + 1}}{\lambda\sqrt{2}},$$

e cioè,

$$\text{per} \quad \frac{h}{k} = 0 \quad \varphi_1 = 90^\circ$$

$$\text{per} \quad \frac{h}{k} = \infty \quad \varphi_1 = 0^\circ$$

$$\text{per} \quad h = k \quad \varphi_1 = 45^\circ.$$

Dunque facendo variare l'ampiezza relativa di una delle due quantità j ed M, l'ellissi ruota ed il suo asse principale passa dalla direzione dell'asse delle ordinate a quella dell'asse delle ascisse.

Vedremo in una prossima Nota come l'esperienza confermi quest'andamento delle curve di magnetizzazione. Per adesso vogliamo limitarci a cercare quale effetto possa esercitare sullo smorzamento e sul periodo di oscillazione di una scarica elettrica, il materiale magnetico posto entro il rocchetto.

3. Se F è la f. e. m. esterna applicata agli estremi del rocchetto, indicando con $\mathfrak{N}$ il flusso d'induzione ed R la resistenza del circuito, abbiamo:

$$Rj = F - \frac{d\mathfrak{N}}{dt}$$

$$F = Ri + \frac{d\mathfrak{N}}{dt}.$$

Ora, se con s indichiamo l'area della sezione interna del rocchetto, quella della somma delle sezioni dei fili essendo $\nu\pi r^2$, l'area della sezione per cui passano le linee di forza scorrendo nell'aria, sarà:

$$s - \nu\pi r^2,$$

ed essendo, Nl il numero totale delle spire, il corrispondente flusso di induzione è

$$\mathfrak{N}_1 = \gamma (s - \nu\pi r^2)\, Nl = 4\pi n^2 l\, (s - \nu\pi r^2).$$

Analogamente, nella parte della sezione occupata dal ferro, il flusso d'induzione è

$$\mathfrak{N}_2 = lN\nu \int_s c\, ds \quad \text{dove } ds = 2\pi\varrho\, d\varrho.$$

Quindi

$$\mathfrak{N}_2 = 2\pi\nu l N \int_0^r \varrho c\, d\varrho = \frac{8\pi^2 \nu\mu l N^2 I}{J_0(inr)} \int_0^r \varrho J_0(in\varrho)\, d\varrho.$$

Confortando questa equazione con la (3) già avuta per M a pag. 157 si vede che

$$\mathfrak{N}_2 = 4\pi \frac{\mu N}{\mu - 1} M,$$

e possiamo così calcolare il flusso d'induzione $\mathfrak{N}_2$ deducendolo dal valore trovato per il momento magnetico M del fascio.

Per valori della frequenza molto piccoli o per fili estremamente fini e quindi per valori di (inr) molto piccoli, si ha:

$$\mathfrak{N}_2 = 4\nu\pi^2 r^2 \mu l N^2 I \cos pt;$$

per valori di (inr) molto grandi

$$\mathfrak{N}_2 = 4\pi\nu l N^2 r \sqrt{\frac{\pi\sigma\mu}{p}}\, I \cos\left(pt - \frac{\pi}{4}\right).$$

Ora

$$\mathfrak{N} = \mathfrak{N}_1 + \mathfrak{N}_2;$$

dunque per piccoli valori di (inr)

$$\mathfrak{N} = 4\pi N^2 l\, (s - \nu\pi r^2 + \nu\pi r^2 \mu)\, j$$

$$F = Rj + 4\pi N^2 l\, [s + (\mu - 1)\, \nu\pi r^2] \frac{dj}{dt};$$

e nel caso in cui il rocchetto fosse formato, non da uno strato, ma da m strati le cui sezioni fossero $s_1 s_2 \dots s_m$, si troverebbe ponendo

$$\Sigma s = s_1 + s_2 + \dots + s_m$$
$$F = Rj + 4\pi N^2 l \left[\frac{\Sigma s}{m} + (\mu - 1)\, \nu\pi r^2\right]\frac{dj}{dt}.$$

Confrontando questa formula con quella che si avrebbe ponendovi $\mu = 1$, cioè con quella che si riferisce al caso in cui nel rocchetto manchi il nucleo di ferro, si ritrova così il risultato ben noto che la presenza del nucleo fa aumentare il coefficiente di autoinduzione della quantità

$$\Delta L = 4\pi N^2 l\, (\mu - 1)\, \nu\pi r^2 .$$

Passiamo adesso al caso, molto più interessante per noi, di fili non estremamente fini o di frequenze assai elevate.

Per (inr) assai grande e per un rocchetto con un solo strato, abbiamo

$$\mathfrak{M} = 4\pi N^2 l \left[(s - \nu\pi r^2)\, j + \nu r \sqrt{\frac{\pi\sigma\mu}{p}}\, I \cos\left(pt - \frac{\pi}{4}\right)\right],$$

e per un rocchetto di m strati

$$\mathfrak{M} = 4\pi N^2 l \left[\left(\frac{\Sigma s}{m} - \nu\pi r^2\right) j + \nu r \sqrt{\frac{\pi\sigma\mu}{p}}\, I \cos\left(pt - \frac{\pi}{4}\right)\right]$$
$$F = Rj + 4\pi N^2 l \left[\left(\frac{\Sigma s}{m} - \nu\pi r^2\right)\frac{dj}{dt} - \nu r \sqrt{\pi\sigma\mu p}\, I \operatorname{sen}\left(pt - \frac{\pi}{4}\right)\right];$$

ma

$$I \operatorname{sen}\left(pt - \frac{\pi}{4}\right) = \frac{I}{\sqrt{2}}\,(\operatorname{sen} pt - \cos pt) = -\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{1}{p}\frac{dj}{dt} + j\right),$$

quindi

$$F = \left[R + 4\pi N^2 l \nu r \sqrt{\frac{\pi\sigma\mu p}{2}}\right] j + 4\pi N^2 l \left[\frac{\Sigma s}{m} - \nu\pi r^2 + \nu r \sqrt{\frac{\pi\sigma\mu}{2p}}\right]\frac{dj}{dt}.$$

Anche qui, come nella formula (3), l'espressione di F si compone di due termini, uno proporzionale ad j e l'altro a $\frac{dj}{dt}$. Indicheremo rispettivamente con R′ ed L′ i coefficienti di proporzionalità i quali, per il calcolo del periodo di oscillazione e dello smorzamento della scarica, possono rispettivamente assumere il significato di resistenza e di coefficiente di autoinduzione del circuito. La nuova resistenza R′ è dunque:

$$R' = R + 2\pi N^2 l \nu r \sqrt{2\pi\sigma\mu p},$$

ed il coefficiente di autoinduzione è:

$$L' = L - 2\pi N^2 lvr\left(2\pi r - \sqrt{\frac{2\pi\sigma\mu}{p}}\right),$$

dove, conformemente alla ben nota formula:

$$L = 4\pi N^2 l \frac{\Sigma s}{m}$$

si è rappresentato con L il coefficiente di autoinduzione del circuito per correnti di bassissima frequenza.

Così F viene semplicemente espressa da

$$F = R'j + L'\frac{dj}{dt}. \tag{6}$$

Se poi la frequenza raggiunge un tal valore che sia trascurabile di fronte a $2\pi r$ il valore di $\sqrt{\frac{2\pi\sigma\mu}{p}}$, allora avremo semplicemente:

$$R' - R = 2\pi N^2 lvr\sqrt{2\pi\sigma\mu p}$$
$$L' - L = -4\pi^2 N^2 lvr^2.$$

Ossia, mentre la resistenza cresce in ogni caso per la presenza del ferro, l'autoinduzione invece, quando sia grande il diametro del filo o altissima la frequenza, può essere anche minore di quella che si avrebbe se il ferro non esistesse nel rocchetto. In generale però se il diametro del filo è assai sottile, si ha sempre una notevole magnetizzazione del nucleo e per conseguenza un aumento del periodo di oscillazione.

La formula (5) può anche servire a mostrare quale influenza può esercitare sul periodo e sullo smorzamento della scarica l'introdurre nell'interno del rocchetto un nucleo metallico di materiale non magnetico; basta farvi $\mu = 1$ e si vede che si ha sempre:

$$R' > R \qquad L' < L.$$

4. Questi sono i risultati indicati a *priori* dalla teoria. Sino a qual punto essi sono confermati dall'esperienza ed in che maniera essi sono influenzati dal fatto che la permeabilità magnetica μ non ha un valore costante durante uno stesso ciclo di magnetizzazione, sarà da noi prossimamente riferito.

Fisica. — *Intorno ad alcune modificazioni del cannocchiale a doppio campo e del gnomone.* Nota di G. Guglielmo, presentata dal Socio P. Blaserna.

In due Note precedenti, (Rend. dell'Acc. dei Lincei, 2° sem. 1904; 1° sem. 1905), indicai come, per verificare l'ora data da un orologio mediante l'osservazione delle altezze corrispondenti d'un astro, si possa usare invece del teodolite o del sestante uno strumento molto semplice costituito da un cannocchiale con due specchietti fissati dinanzi all'obbiettivo e riflettenti su di esso, uno i raggi provenienti direttamente dall'astro, l'altro i raggi provenienti dall'astro ma riflessi da un orizzonte artificiale. Se gli specchi sono convenientemente collocati ed il cannocchiale è orientato nel piano azimutale dell'astro e convenientemente inclinato, quando la differenza fra l'angolo degli specchi e l'altezza dell'astro sull'orizzonte è abbastanza piccola, compaiono nel campo del cannocchiale due immagini dell'astro stesso le quali si vanno avvicinando se tale differenza va diminuendo, coincidono quando essa è nulla e poi si allontanano quando essa va crescendo.

Facendo la media delle ore indicate dall'orologio quando avvengono le due coincidenze delle immagini suddette, (cioè una per astro sorgente, l'altra per astro declinante), si ha l'ora del passaggio al meridiano dell'astro stesso, la quale si può confrontare coll'ora giusta di esso passaggio dedotta dalle Tavole astronomiche.

I due specchietti possono essere variamente collocati, cioè come nel sestante, oppure uno allato dell'altro come nei circoli di Amici e di Steinheil (cioè uno da ciascun lato del piano verticale che passa per l'asse ottico del cannocchiale) oppure uno sull'altro in modo da formare un angolo diedro collo spigolo orizzontale e perpendicolare all'asse ottico. Quest'ultima disposizione è molto comoda, i due specchietti possono essere fissati su di una armatura di metallo, oppure tre o più specchi rettangolari possono essere riuniti e fissati in modo da formare un prisma cavo, oppure possono servire come specchi due faccie adiacenti di un prisma massiccio di vetro ed in tutti i casi (ma specialmente nell'ultimo) l'angolo dei due specchi si mantiene ben invariabile. Se il prisma massiccio è triangolare ed equiangolo, esso può essere disposto con uno spigolo adiacente all'obbiettivo, oppure nel modo ideato dal Claude con una faccia adiacente all'obbiettivo stesso; nel primo caso i raggi si riflettono all'esterno del prisma e le immagini sebbene sufficientemente visibili sono deboli, nel secondo caso i raggi si riflettono totalmente nell'interno del prisma e le immagini sono molto brillanti. Se l'angolo degli specchi è maggiore di 90°, la suddetta coincidenza delle immagini si produce

ugualmente quando l'altezza dell'astro, contata però dal punto più lontano dell'orizzonte, è uguale all'angolo degli specchi; in questo caso il cannocchiale orientato nel piano azimutale dell'astro dev'essere diretto verso il lato opposto a quello dell'astro stesso. Questa disposizione ideata da Unsl e Frič è utile nel caso che le altezze corrispondenti che si vogliono osservare siano piccole, poichè essa richiede un prisma o due specchi molto più corti di quelli che sarebbero necessarî nella precedente disposizione; si ha inoltre il vantaggio che l'orizzonte artificiale può essere meglio difeso dai movimenti dell'aria. Finalmente nel caso di altezze corrispondenti piccole, si potrebbe usare invece dei due specchi, due prismi acromatici collocati dinanzi all'obbiettivo del cannocchiale uno accanto all'altro, in modo da produrre deviazioni in senso opposto e nello stesso piano verticale dei raggi provenienti dal cannocchiale e paralleli all'asse ottico.

La verificazione mediante questo strumento dell'ora data da un orologio, presenta l'inconveniente non lieve che quando si voglia una conferma di essa occorre ripetere la determinazione sopra un altro o parecchi altri astri, ciò che causa una perdita di tempo e protrae la determinazione ad ore spesso incomode; inoltre un colpo di vento che agiti l'orizzonte artificiale, una nuvoletta che copra l'astro, o qualche altro incidente anche di brevissima durata possono impedire la determinazione per un dato astro. Se invece si fa uso per lo stesso scopo dello strumento dei passaggi o del teodolite, le determinazioni degl'istanti dei passaggi dell'astro per i varî fili del reticolo servono di mutua verifica e l'errore medio probabile ne risulta inoltre diminuito.

Se però nel suddetto strumento si usa un prisma, i cui angoli differiscano alquanto uno dall'altro, collocato dinanzi all'obbiettivo in modo che possa ruotare attorno al suo asse di figura (che dev'essere orizzontale e perpendicolare all'asse ottico del cannocchiale), rivolgendo successivamente ed in ordine conveniente i varî angoli diedri e le faccie del prisma verso l'obiettivo, si potranno osservare le successive coincidenze delle immagini dell'astro producentisi successivamente quando questo raggiunge le altezze uguali ai diversi angoli del prisma.

Se il prisma è triangolare si potranno osservare così sei coincidenze, tre prodotte per riflessione esterna e tre per riflessione interna. Difatti siano $a = 60° + \varepsilon$, $b = 60° + \varepsilon'$, $c = 60° + \varepsilon''$ gli angoli del prisma (necessariamente dovrà essere $a + b + c = 180°$, ossia $\varepsilon + \varepsilon' + \varepsilon'' = 0$), indico con A , B , C le faccie opposte rispettivamente a questi angoli e chiamo posizione A, posizione a, ecc., quelle posizioni del prisma nelle quali è adiacente all'obbiettivo la faccia A oppure lo spigolo dell'angolo a, ecc. Disponendo il prisma nelle seguenti posizioni si potranno osservare le coincidenze delle immagini dell'astro sorgente quando la sua altezza avrà i valori indicati accanto a ciascuna posizione, essendo n l'indice di rifrazione del vetro del prisma:

Posizione A . . . $h = 60° + (3n - 1)\,\varepsilon : 2$
" a . . . $h = 60° + \varepsilon$
" B . . . $h = 60° + (3n - 1)\,\varepsilon' : 2$
" b . . . $h = 60° + \varepsilon'$
" c . . . $h = 60° + \varepsilon''$
" C . . . $h = 60° + (3n - 1)\,\varepsilon'' : 2$

Determinando gl'istanti di queste sei coincidenze delle immagini quando l'altro sorge e quelli delle sei coincidenze corrispondenti quando l'astro declina, s'avranno sei coppie di valori per la determinazione dell'istante del passaggio dell'astro al meridiano.

Gli angoli a, b, c del prisma devono essere abbastanza diversi affinchè l'intervallo di tempo fra due successive coincidenze sia tanto grande, che sia sempre possibile la registrazione dell'ora ed il cambiamento della posizione del prisma, ma d'altra parte gli angoli a e c non potrebbero essere molto diversi da 60° senza che nelle posizioni A e C nelle quali le immagini si producono per riflessione nell'interno del prisma, la rifrazione dei raggi all'ingresso e all'egresso del prisma stesso produca difetti sensibili di aberrazione cromatica e d'astigmatismo. Siccome poi gl'intervalli di tempo fra le coincidenze nelle posizioni a e B, B e b sono di gran lunga minori di quelli fra le altre coincidenze, occorre rendere questi molto più grandi del necessario affinchè quelli siano grandi a sufficienza.

Si può evitare quest'ultimo inconveniente facendo l'angolo b uguale, almeno approssimativamente a 60°, cioè $\varepsilon' = 0$, $\varepsilon = -\varepsilon''$. In questo caso le coincidenze nelle posizioni b e B del prisma avverrebbero contemporaneamente e non sarebbe possibile osservare che una o l'altra di esse, ma in compenso l'intervallo di tempo fra due coincidenze consecutive qualsiasi è quasi costante, e lo è affatto se $(3n - 1) : 2 = 2$ ossia se l'indice di rifrazione n del vetro è uguale ad 1,67; si può quindi prendere ε e il suo uguale ε'' tanto grandi quanto occorre solamente perchè sia possibile la registrazione dell'ora e il cambiamento della posizione del prisma.

Con questo strumento si può anche eseguire la determinazione dell'ora coll'osservazione d'una sola altezza (media) di un astro, giovandosi della formula:

$$\cos t = \frac{\operatorname{sen} h - \operatorname{sen} L \operatorname{sen} \delta}{\cos L \cos \delta}$$

dove L è la latitudine del luogo dell'osservazione e δ la declinazione dell'astro, e si ha sulla medesima determinazione eseguita col teodolite il vantaggio che non occorre determinare l'altezza dell'astro (o misurare in sua vece gli angoli del prisma) piochè essa nel caso del prisma triangolare può assumersi uguale a 60°.

Sia difatti t l'angolo orario dell'astro quando la sua altezza è di 60° e siano $t_1 = t + \theta_1$, $t_2 = t + \theta_2$, ... $t_6 = t + \theta_6$ gli angoli orarî del medesimo quando si osservano le coincidenze delle immagini nelle varie posizioni suddette del prisma e le altezze dell'astro sono rispettivamente $60° + \varepsilon_1$, $60° + \varepsilon_2$, ... $60° + \varepsilon_6$. La suddetta relazione dà:

$$\cos t \cos \theta_1 - \operatorname{sen} t \operatorname{sen} \theta_1 = \frac{\operatorname{sen} 60° \cos \varepsilon_1 + \cos 60° \operatorname{sen} \varepsilon_1 - \operatorname{sen} L \operatorname{sen} \delta}{\cos L \cos \delta}$$

e le analoghe relazioni per gli altri valori dei θ ed ε.

Sostituendo ai seni e coseni dei piccoli archi θ_1, ε_1, ecc., gli archi stessi e l'unità, indicando co γ'_1, γ''_1, γ'_2, ecc., le piccole quantità che occorre aggiungere ai primi e secondi membri delle suddette eguaglianze perchè essi rimangano invariati nonostante queste sostituzioni e sommando si ha:

$$6 \cos t + (\theta_1 + \ldots + \theta_6) \operatorname{sen} t + (\gamma'_1 + \ldots - \gamma''_6) = 6 \, \frac{\operatorname{sen} 60° - \operatorname{sen} L \operatorname{sen} \delta}{\cos L \cos \delta}$$

mentre la suddetta relazione dà per $h = 60°$:

$$\cos t = \frac{\operatorname{sen} 60° - \operatorname{sen} L \operatorname{sen} \delta}{\cos L \cos \delta}$$

Dev'essere quindi:

$$(\theta_1 + \theta_2 + \ldots + \theta_6) \operatorname{sen} t + (\gamma'_1 - \gamma''_1 + \ldots - \gamma''_6) = 0$$

ossia:

$$\frac{t_1 + t_2 + \ldots t_6}{6} = t - \frac{\gamma' - \gamma''_1 + \ldots + \gamma'_6 - \gamma''_6}{6 \operatorname{sen} t}$$

Quindi la media degli angoli orarî dell'astro negli istanti delle sei coincidenze delle immagini è uguale all'angolo orario dell'astro quando la sua altezza è di 60°, con una piccola correzione dovuta all'aver preso gli archi e l'unità invece dei seni e coseni, ed altresì al fatto che $dh : dt$ varia col variare di h. Questa correzione diverrebbe del tutto trascurabile se l'angolo b del prisma fosse approssimativamente uguale a 60° e gli angoli a e c ne differissero tanto poco quanto è possibile colla eseguibilità della osservazione delle tre coincidenze delle immagini formate per riflessione interna o delle altre tre. Quando invece essa non sia trascurabile, converrà dopo corretta approssimativamente l'ora dell'orologio (quando ciò sia necessario) calcolare mediante la suddetta relazione i valori approssimativi di ε_1, ε_2, ecc., poichè θ_1, θ_2, ecc., sono appena approssimativamente noti e calcolare quindi i valori di γ', γ''_1, ecc., almeno per i valori maggiori degli ε e dei θ poichè per i minori essi risulterebbero trascurabili.

La perpendicolarità degli spigoli del prisma rispetto all'asse ottico del cannocchiale è necessaria, almeno approssimativamente, affinchè sia $\varepsilon + \varepsilon' + \varepsilon'' = 0$, ed inoltre affinchè la coincidenza delle immagini avvenga quando l'al-

tezza apparente dell'astro è uguale all'angolo delle superfici riflettenti; questa perpendicolarità si può verificare nel modo solito mediante l'oculare di Gauss.

Ho costruito questo strumento piuttosto imperfettamente e per le determinazioni col metodo delle altezze corrispondenti, che richiede solo l'invariabilità della posizione delle varie parti di esso strumento, e mi sono servito di un prisma di Ernecke per uso di scuola, (e perciò non molto preciso) leggermente piramidale, i cui angoli differivano alquanto da 60°. Su ciascuna delle sue basi ho fissato con mastice un'armatura formata da una lamina triangolare d'ottone con una fascetta alta circa 2 mm. che si adattava comodamente sulle faccie del prisma; sulla faccia esterna di ciascuna di queste armature era fissata perpendicolarmente, nel mezzo, solidamente, un'astina ben cilindrica d'acciaio e nei tre angoli erano impiantate tre piccole viti che attraversavano la lamina e s'appoggiavano sulla base del prisma. Stringendo una di queste astine (destinate à servire d'asse di rotazione) entro un cuscinetto coll'asse verticale, collocavo dinanzi al prisma un cannocchiale col quale osservavo le immagini degli oggetti riflesse da ciascuna faccia, e riscaldando l'armatura e fondendo il mastice di Golaz che diveniva molto fluido, spostavo le tre viti suddette finchè le immagini degli oggetti variavano il meno possibile d'altezza rispetto al reticolo quando una faccia veniva sostituita dalle altre; ripetevo poi l'operazione sull'altra armatura ed ottenni così che l'asse di rotazione fosse parallello a tutte tre le faccie del prisma.

Feci saldare inoltre ai due lati del tubo del cannocchiale, presso l'obbiettivo, due orecchie d'ottone col lato esterno piano e verticale sulle quali erano avvitate due aste d'ottone sporgenti circa 5 cm. dall'estremità del cannocchiale ed aventi ciascuna presso l'estremità libera un incavo angolare nel quale si adagiava l'asse del prisma; una di queste aste poteva essere spostata alquanto prima di essere serrata dalle viti, in modo che era possibile disporre l'asse suddetto perpendicolare all'asse ottico del cannocchiale.

Questo, come nel caso del prisma fisso, poteva ruotare attorno ad un asse orizzontale portato da un sostegno con tre piedi a viti calanti, per mezzo delle quali era possibile ottenere che lo spigolo del diedro riflettente fosse ben orizzontale e che quindi le due immagini fossero sulla stessa verticale e venissero a coincidere invece di passarsi accanto. Potevo con questo strumento osservare quattro coincidenze delle immagini per astro sorgente o declinante, le altre due si producevano fuori del campo ed erano osservabili solo spostando alquanto l'orientazione del cannocchiale.

Un altro modo di far ruotare il prisma sarebbe quello di praticare attorno al suo asse di figura un foro di circa 2 mm. di diametro nel quale verrebbe infilato l'asse d'acciaio.

Se il prisma anzichè triangolare fosse pentagono, esagono, ecc. (cavo o massiccio), non esattamente equiangolo, si potrebbero osservare 5, 6, ecc. coincidenze delle immagini d'un astro disponendo il cannocchiale nel modo

proposto da Unsl e Frič, cioè rivolto verso il lato opposto all'astro; l'altezza media dell'astro negl'istanti delle varie coincidenze sarà $2\pi : n$; se il prisma fosse quadrangolare e non esattamente equiangolo, due angoli sarebbero maggiori, due minori di 90° e si richiederebbe un orientamento opposto del cannocchiale nei due casi.

Gnomone con foro anulare. — In una Nota precedente (Rend. Acc. dei Lincei, 2° sem. 1904) ho indicato che usando come stilo del gnomone una lamina opaca con foro circolare tale che il numero di millimetri che ne misura il diametro sia uguale alla radice quadrata del numero di metri che misura la distanza dal foro dell'immagine solare prodotta da questo, essa immagine è molto meglio definita del consueto (tanto che riescono visibili le macchie solari) e l'esattezza colla quale si può apprezzare l'istante del suo contatto colla linea meridiana è molto aumentata.

Che nell'immagine del sole prodotta da un foro in lamina opaca possano essere visibili le macchie solari non è punto nuovo, poichè già Fabricius contemporaneo di Galileo le aveva osservate in tal modo e ne aveva studiato il moto (Secchi, *Le Soleil*).

Inoltre nel giornale inglese *Nature*, (vol. 40, p. 584) Lord Rayleigh accennando ad una Nota piú estesa (Philos. Magaz. 1880?) che non ho potuto trovare, osserva che un forellino può dare ottime immagini fotografiche, e che per un foro di 1 : 16 di pollice la distanza piú opportuna della lastra è di 9 piedi.

Finalmente in un manualetto Hoepli (L. Sassi. La Fotografia senza obiettivo. 1905) è indicata una formola del Colson: d^2 mm. $= 0{,}00081$ F mm. dove d è il diametro del foro, F la distanza della lastra.

Comunque, non pare che tale relazione sia mai stata applicata al caso del gnomone, perchè anche l'autorevole e diffuso Annuaire du Bureau des Longitudes, nel capitolo *Cadrans solaires* considera e consiglia un gnomone con foro di 10 mm. che formi l'ombra su di una parete alla distanza di 50 cm. A tale distanza, molto piccola, lo spostamento dell'immagine è molto lento e tanto più necessario sarebbe che essa avesse i contorni per quanto è possibile ben definiti, ciò che s'otterrebbe secondo la relazione suddetta quando il foro fosse di circa 1 mm. di diametro. In questo caso sarebbe forse utile di aumentare la velocità apparente dello spostamento della immagine osservando questa con una lente d'ingrandimento, mentre questa invece riesce di poca o nessuna utilità nel caso d'immagini che si formano a grande distanza dal foro, perchè l'aumento della velocità suddetta è compensato dall'aumento di larghezza della sfumatura dell'orlo dell'immagine.

Un foro che soddisfi alla suddetta relazione è molto minore di quelli generalmente in uso, quindi l'immagine solare prodotta da esso è proporzionalmente meno brillante e siccome inoltre la chiarezza di questa decresce proporzionalmente all'inverso della distanza (come è facile vedere e come dimostrai

nella Nota suddetta) le immagini che si formano a distanza di parecchie diecine di metri sono quasi affatto invisibili in ambienti mediocremente illuminati, ed occorre riceverle in una specie di camera oscura affinchè siano visibili.

Si ottiene un'ombra molto più brillante col contorno ugualmente netto se si usa invece del foro circolare un foro anulare, nel quale la differenza dei raggi (o larghezza della parte trasparente) soddisfi alla suddetta relazione, cioè sia:

$$r - r' \,(\text{mm.}) = \sqrt{\text{D}\,(\text{metri})}$$

oppure qualunque sia l'unità di lunghezza prescelta:

$$r - r' = \sqrt{\text{D}\mu}$$

dove μ è il millesimo di millimetro e deve essere espresso nella stessa unità degli r e D.

In tali condizioni la chiarezza della parte luminosa dell'ombra si può aumentare alquanto coll'aumentare r ed r' ed essa inoltre decresce proporzionalmente ad $1 : \sqrt{\text{D}}$ quando cresce la distanza e decresce quindi molto meno rapidamente che nel caso del foro circolare.

Nel caso del foro anulare l'elemento costituente la parte illuminata dell'ombra è l'anello brillante prodotto sullo schermo da ciascun punto della superficie visibile del sole, esso è geometricamente di grandezza uguale al foro se lo schermo è a questo parallelo, ma è circondato da un'aureola di luce difratta tanto più estesa quanto minore è la larghezza del foro. La relazione suddetta dà, almeno approssimativamente, le dimensioni per le quali la larghezza totale dell'anello brillante suddetto, tenuto conto della luce difratta, è minima e quindi il contorno esterno della parte illuminata è meno sfumato.

La dimostrazione nel caso di una fessura rettilinea è quasi identica a quella riferita pel foro circolare e presenta lo stesso grado d'incertezza riguardo al valore della costante; nel caso di r ed r' finiti, la suddetta relazione non è che approssimativa e diviene certamente inesatta nel caso di $r' = 0$ ossia nel caso di un foro circolare perchè fornisce un valore r doppio di quello trovato colla prima relazione.

Le ombre prodotte dai fori anulari possono presentare apparenze che rammentano quelle ottenute nella celebre esperienza di diffrazione eseguita da Fresnel in presenza di Poisson, e rammentano altresì quelle che si osservano in alcune fotografie ottenute coi primi tubi Röntgen.

Se lo schermo è molto vicino al foro anulare, si osserva su di esso un anello brillante di grandezza all'incirca uguale a quella del foro stesso; se però si va allontanando lo schermo, il cerchio oscuro centrale va diminuendo finchè scompare ed è poi sostituito da un cerchio brillante di diametro crescente se

cresce ancora la distanza dello schermo dal foro. Così nella parte centrale del l'ombra che corrisponde al disco opaco centrale del foro si ha più luce che non nei punti presso l'orlo che corrispondono alla parte trasparente del foro stesso. Ciò avviene evidentemente perchè quando la grandezza apparente del maggior diametro del foro è minore di quella del sole, visti entrambi dal centro dell'ombra e dai punti circonvicini, il foro apparisce per intero proiettato sul sole e quindi essi punti ricevono luce dall'intera area del foro mentre i punti vicini all'orlo dell'ombra ricevono luce solo da quella parte del foro che apparisce proiettata sul sole. Analogamente l'ombra solare di un anello opaco presenta un cerchio centrale illuminato se lo schermo è vicino ed un cerchio centrale opaco se lo schermo è sufficientemente lontano.

Ho fatto molte prove con fori anulari di vario diametro e larghezza e con fessure rettilinee di varia larghezza, uguale in entrambi i casi a $\sqrt{D\mu}$, per distanze varianti da 1 a 20 metri, osservando alternativamente e talora contemporaneamente le ombre prodotte da essi fori o fessure e quelle prodotte da fori circolari di diametro uguale a $\sqrt{D\mu}$ e risultò che i contorni dell'ombra erano in entrambi i casi egualmente netti, mentre quando il diametro del foro circolare era tale che le ombre fossero tanto brillanti quanto quelle prodotte da fori anulari queste avevano contorni meglio definiti; non mi è parso che tale confronto fosse però suscettibile di misura esatta.

Mi assicurai altresì con molte prove che l'inclinazione dei raggi solari sul piano del foro (la quale varia al variare delle stagioni) non nuoce alla definitezza dei lati del contorno dell'immagine che vengono a contatto colla linea meridiana; è però opportuno che il piano del foro sia perpendicolare al meridiano, e che il disco opaco centrale sia ben centrato dimodochè la larghezza della parte trasparente sia costante.

Credo utile aggiungere che le determinazioni del mezzogiorno vero eseguite col gnomone descritto nella Nota suddetta (con foro circolare di 2,5 mm. di diametro e di distanza dell'immagine, che si produceva sul pavimento variante da 3 a 6 metri) eseguite negli ultimi due anni, furono quasi sempre d'accordo colle determinazioni eseguite col cannocchiale a doppio campo e col metodo delle altezze corrispondenti, fino al minuto secondo. Un esattezza alquanto minore risultò verso il solstizio d'estate, sia per la piccolezza della distanza dell'immagine del foro, sia per imperfezione delle linee meridiane.

Il diametro trasversale dell'immagine solare in inverno era molto maggiore della distanza fra le due rette da me tracciate simmetricamente rispetto alla linea meridiana, e per determinare il mezzogiorno vero osservavo gli istanti dei quattro contatti dei due lembi delle immagini colle due linee suddette; in alcuni tratti tracciai la bisettrice, cioè la meridiana, e determinai gl'istanti dei sei contatti dei due lembi delle immagini colle tre rette, e presi sempre la media di questi istanti come mezzogiorno vero. Questa moltiplicità di osservazioni era di solito superflua, poichè lo stesso risul-

tato si otteneva da una sola coppia simmetrica qualsiasi di esse osservazioni.

Per osservare il contatto dei lembi un po' sfumati della immagine colle linee suddette (la cui grossezza non era trascurabile e non era neppure costante) ho adottato talora la semplice disposizione seguente che mi è parsa vantaggiosa.

Un quadrato di carta oliata o paraffinata, in modo che fosse translucida, di circa 10 cm. di lato, era piegato parallellamente ad un lato in due parti disuguali, p. es. un terzo e due terzi, in modo che esse formassero un angolo ottuso, e veniva collocato colla faccia maggiore sul pavimento, coll'apertura dell'angolo rivolta dalla parte del sole, e collo spigolo perpendicolare alla linea meridiana, in modo che l'immagine solare si formasse metà sul pavimento, metà sulla carta oliata; notavo gl'istanti nei quali spariva la discontinuità fra ciascun lembo della mezza immagine e la linea meridiana o le due linee simmetriche che erano ben visibili per effetto della translucidità della carta, e prendevo come al solito la media di questi tempi.

Fisica. — *Sull' effetto fotoelettrico nell' Antracene.* Nota di A. Pochettino, presentata dal Corrispondente A. Sella.

In una Nota precedente [1] riferendo sul comportamento fotoelettrico dell' Antracene e di alcune sostanze affini studiato col solito metodo usato da Elster e Geitel, da Schmidt ecc., rilevavo come ripetendo più volte *di seguito* la determinazione della dispersione dell' elettricità negativa sotto l'influenza della luce dell' arco voltaico, questa dispersione continuamente diminuisce, accennando così ad una specie di *stanchezza* che dopo parecchie ore di riposo scompariva quasi completamente.

Scopo di questa seconda Nota è quello di riferire su ulteriori esperienze intese a confrontare l' effetto fotoelettrico dell' antracene con quello dello zinco e ad indagare sopratutto la causa della diminuzione di questo effetto. Dietro suggerimento del prof. Sella, mi sono servito di una disposizione sperimentale analoga a quella da lui ideata per lo studio dei casi di radioattività variabile, disposizione che permette di studiare con continuità l' andamento dell' effetto fotoelettrico durante l' esposizione alla luce.

Sul piattello Q di un isolatore di Mascart è disposto uno strato (raggio = 9 centimetri) della sostanza da studiare, di fronte a questo strato, a circa mm. 9 di distanza vi è una rete R metallica in comunicazione con un cilindretto sottile di rame R′ il quale trovasi in una cassetta metallica

[1] Rend. Acc. Lincei, XV, 1° sem. 1906, p. 355.

K comunicante col suolo; sul fondo di K, trovasi un preparato D di radio-tellurio; il piatto Q è caricato a circa 320 Volta da una batteria B′ di accumulatorini il cui polo + è al suolo; sulla rete R con una lente di quarzo L e uno specchio metallico S si fa arrivare la luce di un arco Voltaico A. La rete R comunica anche con un elettrometro E di Bohnenberger a foglia d'oro F (8 × 0,05 cm.) i cui due piattelli PP′ sono caricati a $\pm$ 80 Volta da un'altra batteria B coll'intermediario di due tubi TT′ ripieni di acqua distillata.

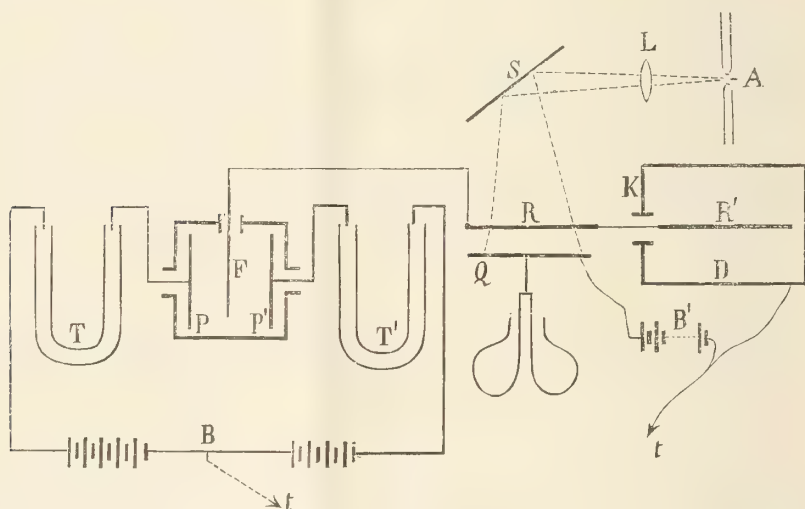



Fig. 1.

Ora se il potere radioattivo della sostanza D posta in K sotto R′ è scelto in modo che per la distanza DR′ sia valida ancora la legge di Ohm, avremo in K una valvola che scaricherà il sistema R-R′-elettrometro di una quantità di elettricità proporzionale al potenziale cui detto sistema è salito sotto l'azione della sostanza fotoelettrica posta su Q; in pratica l'equilibrio fra la carica acquistata da RR′ e la quantità di elettricità tolta dal sistema in K si stabilisce abbastanza presto, quindi le indicazioni dell'elettrometro sono in ogni istante proporzionali all'attività jonizzante della sostanza che si studia.

Volendo confrontare l'effetto fotoelettrico dell'antracene con quello dello zinco, ho sperimentato dapprima con quest'ultimo; nel caso di una sostanza che, nell'intervallo di tempo che dura una misura (20′ al massimo), non subisca una diminuzione apprezzabile dell'effetto fotoelettrico, come per esempio lo zinco, noi potremo scrivere:

$$\frac{dV}{dt} = -kV + \alpha \tag{1}$$

se con V indichiamo il potenziale dato dall' elettrometro, con t il tempo contato dall'istante in cui si carica Q e si toglie R dalla comunicazione col suolo, con k una costante dipendente dall' attività della sostanza radioattiva D e dalla capacità del sistema, e finalmente con α una costante dipendente dall'intensità dell' effetto fotoelettrico nella sostanza studiata.

Integrando la (1) colla condizione che sia per $t = 0$ anche $V = 0$, ottengo:

$$V = \frac{\alpha}{k}(1 - e^{-kt}) . \tag{2}$$

Per calcolare i valori di α e k si può procedere così: si comincia coll'assumere per $\frac{\alpha}{k}$ il valore massimo osservato di V, in base a questo si calcolano i valori di k corrispondenti a tutte le coppie di valori di V e t ottenuti dall' esperienza; colla media di tutti questi valori di k, si ricalcola una serie di valori di $\frac{\alpha}{k}$ e fattane la media si ricomincia da capo fino a raggiungere che lo scartamento fra i valori calcolati ed osservati di V sia inferiore agli errori inevitabili di osservazione.

Ecco, per esempio, la tabella relativa ad una lamina di zinco amalgamato di fresco; il tempo t è espresso in secondi, il potenziale V dell'elettrometro in Volta:

t	V oss.	V calc.	Differ.	t	V oss.	V calc.	Differ.
15	74	75,0	+ 1,0	420	243	242,0	— 1,0
30	126	128,3	+ 2,3	480	240	242,0	+ 2,0
45	163	164,6	+ 1,6	540	241	242,0	+ 1,0
60	196	186,3	— 9,7	600	241,5	242,0	+ 0,5
120	212	215,4	+ 3,4	660	242	242,0	0
180	228	229,9	+ 1,9	720	243	242,0	— 1,0
240	240	239,8	— 0,2	780	241,5	242,0	+ 0,5
300	242	241,5	— 0,5	840	242	242,0	0
360	241	241,9	+ 0,9	—	—	—	—

I valori calcolati di V sono ottenuti mediante la formola:

$$V = 242 (1 - e^{-0,025 . t})$$

che è quella che dà la migliore corrispondenza coi valori osservati.

Uno strato esilissimo di scaglie (spessore $= \frac{1}{50}$ di mm.) di Antracene purissimo della Badische Anilin-Gesellschaft di Ludwigshafen deposto sul-

l'acqua è fortemente fotoelettrico e non presenta la solita diminuzione d'effetto. Ecco i numeri relativi:

t	V oss.	V calc.	Differ.	t	V oss.	V calc.	Differ.
15	70	69,8	— 0,2	420	223,5	225	+ 1,5
30	115	119,3	+ 4,3	480	224	225	+ 1,0
45	150	153,0	+ 3,0	540	224	225	+ 1,0
60	173	173,3	+ 0,3	600	226	225	— 1,0
90	199	200,3	+ 1,3	660	225	225	0
120	215	213,7	— 1,3	720	224	225	+ 1,0
180	221,5	223,0	+ 1,5	780	225,5	225	— 0,5
240	225	224,6	— 0,4	840	225	225	0
300	225	224,9	— 0,1	—	—	—	—
360	225	225	0	—	—	—	—

I valori calcolati di V sono ricavati dalla formola:

$$V = 225\,(1 - e^{-0{,}025 . t})\,.$$

Paragonando questa colla formola relativa allo zinco ottengo:

per lo Zinco : $\alpha = 6{,}050$,
e per l'Antracene : $\alpha = 5{,}625$,

donde si vede come l'effetto fotoelettrico per l'Antracene non sia molto differente da quello per lo Zinco.

Se ora invece consideriamo uno strato erto di Antracene e lo cimentiamo allo stesso identico modo, vediamo che i valori di V dati dall'elettrometro dapprima crescono rapidamente col tempo fino ad un massimo per poi diminuire meno rapidamente tendendo asintoticamente a zero secondo una legge che è molto ben rappresentata dalla formola:

$$V = A\,(e^{-h.t} - e^{k.t}) \quad (^1).$$

Ecco per esempio una serie di osservazioni ottenute con un campione di Antracene di Kahlbaum (semplicemente *puro*) disposto in uno strato di 3 millimetri.

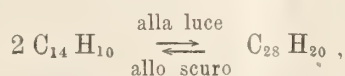
[1] Non è difficile rendersi fino ad un certo punto ragione teoricamente di questa formola quando si tenga conto che, come vedremo subito, questa diminuzione di effetto fotoelettrico è dovuta al formarsi di elettricità positiva sulla faccia dello strato di Antracene esposta alla luce.

t	V oss.	V calc.	Differ.	t	V oss.	V calc.	Differ.
15	43	42,9	— 0,1	360	—	26,6	—
30	63	65,6	+ 2,6	420	—	19,7	—
45	80	79,8	— 0,2	480	14	14,6	+ 0,6
60	86	86,6	+ 0,6	540	11	10,7	— 0,3
90	—	87,7	—	600	9	8,0	— 1,0
120	82	81,4	— 0,6	660	—	5,9	
180	63	63,8	+ 0,8	720	5	4,3	— 0.7
240	48	47,8	— 0,2	780	3	3,2	+ 0,2
300	36	35,5	— 0,5	—	—	—	—

I valori di V calcolati vennero ottenuti colla formola:

$$V = 160\,(e^{-0,005.t} - e^{-0,027.t}).$$

La prima spiegazione di questa diminuzione dell'effetto fotoelettrico che si presenta alla mente, è quella di ammettere che il Diantracene ($C_{28}\,H_{20}$) in cui si trasforma alla luce ultravioletta l'Antracene ($C_{14}\,H_{10}$), sia allo stato solido che di soluzione secondo il processo riversibile

$$2\,C_{14}\,H_{10} \underset{\text{allo scuro}}{\overset{\text{alla luce}}{\rightleftarrows}} C_{28}\,H_{20}\,,$$

sia privo di effetto fotoelettrico. Stanno però contro questa spiegazione i seguenti fatti:

I. Secondo le ricerche di Luther e Weigert [1] questa trasformazione avviene molto più lentamente di quello che corrisponderebbe alla velocità con cui l'effetto fotoelettrico diminuisce;

II. [2] Le soluzioni di Antracene in benzolo comune, in anisolo ecc. non presentano diminuzione dell'effetto fotoelettrico;

III. Questa diminuzione si nota anche pel Fenantrene del quale non si conosce una trasformazione del genere di quella dell'Antracene;

IV. Un'esposizione anche di 10′ alla luce dell'arco dell'Antracene scarico non produce una diminuzione sensibile dell'effetto fotoelettrico, sebbene nelle condizioni solite dell'esperienza (cioè coll'Antracene carico) in 10′ l'effetto dovrebbe ridursi a meno di $^1/_3$ del valore iniziale.

Mi sembra che date le buone qualità dielettriche dell'Antracene si possa spiegare il fenomeno così: Durante l'esperienza l'aria compresa fra Q ed R si ionizza, gli ioni negativi vanno su R e i positivi si depositano sull'Antracene, formano su di esso uno strato di elettricità positiva che finisce

[1] Zeit. f. phys. Chemie, 1905, LI, p. 297.

[2] Vedi mia Nota precedente.

per annullare il campo fra la superficie dell' antracene e la rete con che cessa la corrente.

Per dimostrare l' attendibilità di questa spiegazione ho fatto diverse esperienze che riporto qui appresso:

Ho preso dell' Antracene della Badisce Anilin Fabrik e ne ho sperimentati quattro strati: I. Uno strato il più esile che ho potuto ottenere spargendo il più uniformemente possibile uno strato di questo Antracene in polvere su dell' acqua (siccome l'Antracene non si bagna nell' acqua, è facile ottenere così una pellicola esilissima di esso formata di uno strato di granuli di $\frac{1}{50} - \frac{1}{20}$ di mm. di diametro) e poi facendo evaporare l'acqua; II. Uno strato di $\frac{1}{2}$ mm. di spessore; III. Uno strato di un millimetro; IV. Uno strato di 3 millimetri. I risultati ottenuti sono i seguenti;

	I			II			III			IV		
t ..	V oss.	V calc.	Differ.	V oss.	V calc.	Differ.	V oss.	V calc.	Differ.	V oss.	V calc.	Differ.
15	49	46,2	— 2,8	36	35,6	— 0,4	35	35,6	+ 0,6	32	32,3	+ 0,3
30	74	79,1	+ 5,1	61	60,5	— 0,5	56	56,7	+ 0,7	56	55,5	— 0,5
45	—	101,3	—	75	76,8	+ 1,8	72	71,1	— 0,9	71	69,3	— 1,7
60	113,5	114,6	+ 1,1	90	86,0	— 4,0	79	80,0	— 1,0	72	75,8	+ 3,8
90	132	132,2	+ 0,2	98	97,3	— 0,7	86	87,8	+ 1,8	83	81,8	— 1,2
120	144	140,7	— 3,3	100	101,8	+ 1,8	92	89,2	— 2,8	79	81,0	+ 2,0
180	146	145,9	— 0,1	103	101,0	— 2,0	85	84,7	— 0,3	72	71,8	— 0,2
240	148	146,1	— 1,9	100	96,5	— 3,5	79,4	78	— 1,4	62	60,6	— 1,4
300	—	145,4	—	92	91,6	— 0,4	—	71,3	—	—	50,7	—
360	143	144,7	+ 1,7	87	86,8	— 0,2	—	65,3	—	43	42,5	— 0,5
420	144	143,2	— 0,1	84	82,9	— 1,8	60	59,7	— 0,3	—	35,5	—
480	—	143,1	—	81	77,9	— 3,1	56,5	54,5	— 2,0	31	29,8	— 1,2
540	—	142,2	—	75	73,9	— 1,1	—	49,8	—	26	24,9	— 1,1
600	142,5	141,0	— 1,5	70	70,0	0,0	47	45,6	— 1,4	20	20,6	+ 0,6
660	—	140,4	—	67	66,2	— 0,8	40	41,7	+ 1,7	—	17,5	—
720	139	139,7	+ 0,7	60	62,9	+ 2,9	—	38,1	—	—	14,5	—
780	139	138,8	— 0,2	58	59,5	+ 1,5	35	34,8	— 0,2	12	12,0	0,0
840	—	138,0	—	—	56,4	—	33	31,8	— 1,2	10	10,1	+ 0,1
900	136	137,1	+ 1,1	—	53,4	—	—	29,1	—	9	8,4	— 0,6
960	135	136,4	+ 1,4	—	50,6	—	27	26,7	— 0,3	7	7,0	0,0
1020	136	135,5	— 0,5	46	47,9	+ 1,9	26	24,3	— 1,7			
1080	—	134,7	—	—	45,6	—	20	22,2	+ 2,2			
1140	132	133,8	+ 1,8	43	43,1	+ 0,1	21	20,3	— 0,7			
1200	132	133,1	+ 1,1	41	40,8	— 0,2	18	17,6	— 0,4			

I valori riportati nelle seconde colonne di ciascuna serie vennero calcolati colle formole:

per lo strato I : $V = 150\,(e^{-0{,}0001.t} - e^{-0{,}025.t})$
" " II : $V = 120\,(e^{-0{,}0009.t} - e^{-0{,}025.t})$
" " III : $V = 112\,(e^{-0{,}0015.t} - e^{-0{,}027.t})$
" " IV : $V = 125\,(e^{-0{,}003.t} - e^{-0{,}025.t})$

Riportando graficamente i valori calcolati otteniamo il seguente diagramma, ove sulle ascisse sono riportati i tempi in 1′ e sulle ordinate i potenziali in Volta segnati dall'elettrometro.

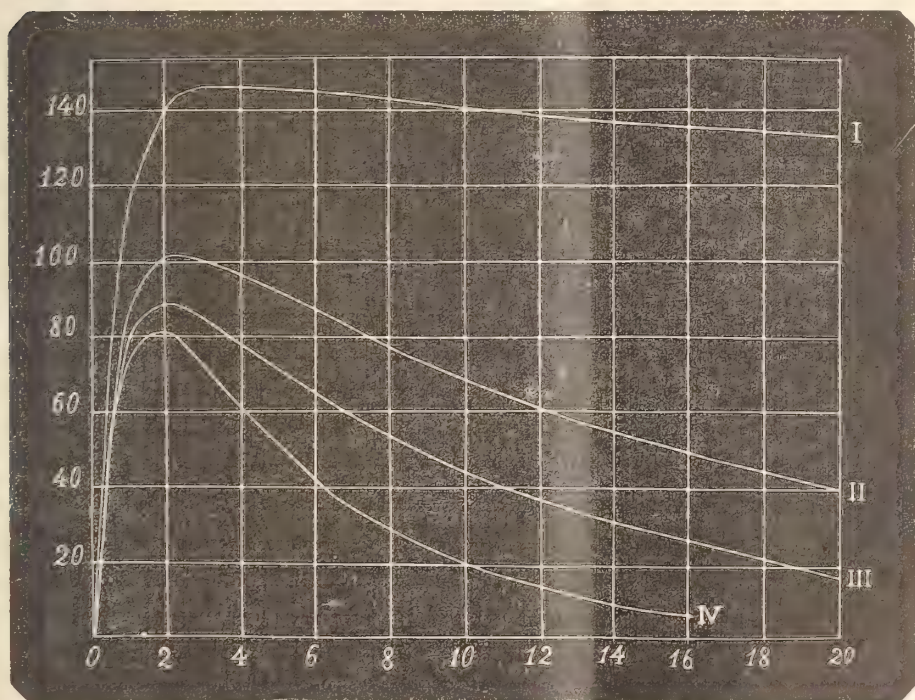



Fig. 2.

Man mano dunque che lo strato superficiale direttamente agente è separato dal piattello di carica da uno strato di dielettrico di spessore più grande, la diminuzione dell'effetto fotoelettrico si fa più sentire.

Come abbiamo visto, invece uno strato di $\frac{1}{50}$ di millimetro deposto sull'acqua non presenta diminuzione di effetto fotoelettrico; di più uno strato come il II deposto su paraffina anzichè su rame ed esposto per 3′ alla luce carico perde quasi totalmente il suo effetto fotoelettrico.

Sperimentando su diversi campioni di Antracene di Kahlbaum e di Hoescht $^{a}/_{M}$, e su campioni di Fenantrene di T. Schuchardt ho ottenuto dei risultati completamente analoghi.

Ad ogni modo è facile dimostrare coi soliti metodi che sulla faccia dell' Antracene esposta alla luce si ha effettivamente una carica positiva.

Così si trova che un piccolo piano di prova montato su un manico ben isolante precedentemente portato a contatto con la superficie dell' Antracene quando questo ha perduto quasi del tutto il suo effetto fotoelettrico, è sempre carico positivamente, anzi questa carica entro certi limiti aumenta colla durata dell' esposizione dell' Antracene alla luce sotto carica.

Sperimentando coll'Antracene puro (Badische Anilin-Fabrik) fuso si trova sempre una diminuzione dell' effetto fotoelettrico minore che non quando si prova con uno strato di egual spessore dello stesso Antracene, ma a scaglie, l' andamento dei potenziali segnati dall' elettrometro può ben rappresentarsi colla formola:

$$V = 185\ (e^{-0,0009 . t} - e^{-0,025 . t});$$

questa minore diminuzione dell'effetto fotoelettrico è forse dovuta al fatto che, malgrado ogni cura nella fusione dell' Antracene su rame, non si riesce mai ad avere un preparato molto isolante.

Come ultima riprova dell' attendibilità della spiegazione addotta citerò quest' esperienza che mi sembra decisiva: Preso uno strato di 3 mm. di Antracene purissimo della Badische Anilin-Fabrik e cimentatolo al solito modo, ottengo questa serie di numeri:

t	V	*t*	V	*t*	V
15	35	240	61	660	17
30	55	300	49	720	14
45	66	360	40	780	10
60	73	420	34	840	10
90	80	480	28.5	900	7
120	80	540	24	960	6
180	70	600	20		

Pongo subito dopo il piattello Q al suolo, carico negativamente la rete R e per 10′ lascio l' Antracene esposto alle radiazioni di 20 mmgr. di bromuro di Radio, ermeticamente chiuso in un tubetto di vetro; riesaminando

di nuovo questo Antracene immediatamente dopo questo trattamento ottengo:

t	V	*t*	V	*t*	V
15	35	240	60	660	17
30	58	300	50	720	15
45	73	360	44	780	12
60	80	420	36	840	11
90	85	480	30	900	8
120	82	540	25	960	7
180	72	600	20		

cioè una serie completamente analoga alla precedente. Con questo trattamento si riesce in 10′ a ritornare nelle condizioni precedenti anche un preparato di Antracene che, per lunga esposizione alla luce carico, abbia completamente perduto il suo effetto fotoelettrico, giacchè il preparato di Radio scarica la superficie dell'Antracene che gli è stata esposta.

Mineralogia. — *Sull'epidoto dei dintorni di Chiavriè, presso Condove, nella valle di Susa.* Nota di Ferruccio Zambonini, presentata dal Socio G. Strüver.

In un'escursione eseguita nell'autunno del 1904 nei dintorni di Condove insieme al mio amico ing. S. Franchi raccolsi nel letto del torrente Sessi, nei pressi della borgata di Chiavriè, una bella epidosite, in parte compatta, in parte, invece, costituita da fascetti di cristalli di epidoto, intramezzati da alcuni elementi di albite e da ciuffetti di clorite verde cupa. Sulla provenienza esatta di questa epidosite nulla posso dire: è, però, più che probabile che venga dalle vicinanze, se si pensa che in esse si trovano delle potenti masse di serpentine, che giungono anche a contatto con le prasiniti, e nelle quali ho raccolto in posto delle bellissime granatiti. Come è noto, è in condizioni simili che si trovano molti degli epidoti finora descritti delle Alpi Piemontesi. Inoltre Jervis (¹) ricorda « l'epidoto verde e verde-giallo in vene entro steaschisto, vicino al casale di Ciampambiard (²) » al nord di Chiavriè e sulla sinistra della Doria Riparia.

I cristalli di epidoto rinvenuti nelle fessure della epidosite del vallone Sessi sono abbastanza interessanti per il loro habitus tutt'altro che

(¹) Corrisponde evidentemente a Campambiardo della carta dell'Istituto geografico militare.

(²) *I tesori sotterranei dell'Italia.* Parte I, pag. 54.

frequente negli epidoti piemontesi finora studiati, e per la presenza di qualche forma rara, cosicchè non mi sembra inutile il darne una breve descrizione.

Il colore dei cristalli studiati è, per lo più, giallo tendente al verdastro, raramente è verde deciso. Le dimensioni sono variabilissime: dei cristalli bacillari profondamente aderenti alla roccia raggiungono fino 20 mm. di lunghezza secondo l'asse *b*, ma sono malissimo conformati: i cristallini belli e terminati ad un estremo di *b* sono piccoli e rari.

Le forme osservate sono le seguenti: M}001{, P}010{, T}100}, *z*{110{, *k*}012{, *o*}011{, *e*}101{, *m*}102{, ψ}$\bar{4}01${, {$\bar{5}02${ , }$\bar{2}\bar{5}.0.12${, *l*}$\bar{2}01$},

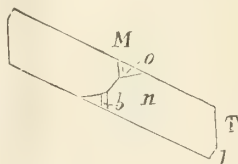



Fig. 1.

r}$\bar{1}01${, *i*}$\bar{1}02${, σ}$\bar{1}03${, *d*{111{, *n*}$\bar{1}11${, *b*}$\bar{2}33${. Si hanno, dunque, 18 forme semplici. }001{ è la forma dominante in tutti i cristalli: {100{ ha grandezza variabile, essendo ora molto piccola, ora, invece, discretamente

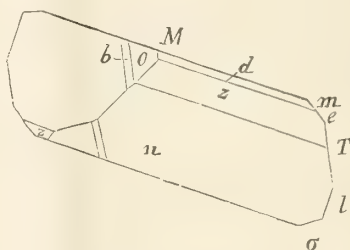



Fig. 2.

grande, anzi la più estesa delle forme della zona [010] dopo la base. }010{ è abbastanza rara e si rinviene sempre con faccette sottilissime. }110{ si trova in molti cristalli, ma per lo più con facce piccole. Altrettanto è da dire per {011}:}012{ si osserva solo qualche volta, con piccole facce. }101{ è abbastanza frequente, ma sempre con faccette sottili. }102{ è più raro: questa forma non è molto frequente nell'epidoto. Notevole è la presenza nell'epidoto del vallone del Sessi della forma }$\bar{4}01$}: fu rinvenuta in un solo cristallo con una piccola faccia molto brillante, che ha fornito un'esatta misura. Questa forma con simbolo semplice (il che non è frequente nell'epidoto)

fu scoperta da Tarassow [1] nei cristalli del Rothenkopf, e fu poi trovata, in seguito, da Bücking [2] (Knappenwand) e Flink [3] (Nordmarken). Più recentemente [4] io l'ho trovata nell'epidoto di Val d'Ala ed in quello di Guttannen. {$\bar{5}$02} è stata osservata in un solo cristallo con una faccia piuttosto grande: {$\bar{2}$01} ad essa per posizione non molto lontana, era presente ugualmente con una faccia grandina. {$\bar{5}$02} era un po' scabra, si ebbe, perciò, una misura non molto precisa, sufficiente tuttavia, per stabilire con certezza il simbolo. Questa forma fu scoperta dal Bücking in un cristallo d'epidoto della Knappenwand.

Non mi pare che in seguito sia stata più ritrovata in altri giacimenti. Un'altra notevole forma dell'epidoto del torrente Sessi è {$\bar{25}$.0.12} osser-

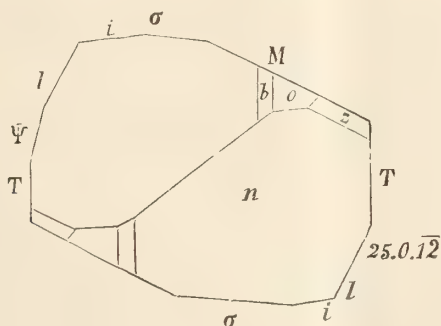



Fig. 3.

vata con una piccola faccia nello stesso cristallo nel quale si trovò {$\bar{4}$01}. Anche questa forma fu scoperta dal Bücking nei cristalli della Knappenwand: più tardi l'Artini [5] la trovò nell'epidoto dell'isola d'Elba. Costantemente presente in tutti i cristalli è {$\bar{2}$01}, con facce nitide e belle, sovente più grandi di quelle di {100}, ma talvolta, invece, molto ridotte. Frequenti sono {$\bar{1}$02} e {$\bar{1}$03} con facce di varia grandezza. Notevole è il fatto che {$\bar{1}$01}, una forma frequentissima ed importante dell'epidoto, non si rinviene nei cristalli del torrente Sessi che molto di rado e con faccie sottilissime. {$\bar{1}$11} domina sempre tra le forme laterali: {111} è abbastanza frequente, ma ha sempre piccole facce: altrettanto è da dire per {$\bar{2}$33}.

(1) *Messungen rother Epidotkrystalle vom Rothenkopf am Schwarzenstein in Tirol.* Verhandl. der russ. min. Gesell. St. Petersburg, 1875 (2), VIII, 1.

(2) *Ueber die Krystallformen des Epidot.* Zeitsch. f. Kryst. 1878, II, 320.

(3) *Mineralogiska Notiser. I. Epidot från Nordmarken.* Bihangill k. Svemka Vet. Akad. Handlingar, 1886, XII, Afd. II, No. 2.

(4) *Krystallographisches über den Epidot.* Zeitsch. f. Kryst. 1902, XXXVII, 1.

(5) *Epidoto dell'Elba.* Mem. R. Acc. Lincei, 1887, 380.

I cristalli di epidoto del vallone del Sessi sono sempre molto allungati secondo l'asse *b* e tabulari secondo la base: spesso si riducono a sottilissime tavolette.

La combinazione che più spesso presentano è {001} {100} {$\bar{2}$01} {$\bar{1}$11} {011} {$\bar{2}$33}; nella zona [010] si aggiungono sovente {$\bar{1}$02} e {$\bar{1}$03}, più raramente anche {101} e {102}: alle forme laterali {110} e {111} e più di rado {012}. Le figure 1-3 rappresentano alcuni dei cristalli più notevoli.

L'epidoto del vallone del Sessi costituisce, fra gli epidoti delle Alpi Piemontesi, un tipo abbastanza caratteristico. Se si mette in relazione questo fatto con quanto ho avuto occasione di notare a proposito dell'epidoto della Rocca Rossa ([1]) e più recentemente di Passo Bettolina ([2]), si vede come benchè parecchi degli epidoti piemontesi studiati si presentino in condizioni di giacitura molto somiglianti, pure mostrano delle differenze notevolissime nell'abito cristallino. Aveva quindi completamente ragione il Boeris ([3]), quando, descrivendo l'idocrasio di Monte Pian Real, notava come lo studiare separatamente le lenti di rocce a granato ed idocrasio non può considerarsi come una minuziosità soverchia, poichè tutte mostrano qualche cosa di speciale. Gli studî di cristallogenesi finora eseguiti su minerali o su composti artificiali hanno dimostrato come variazioni minime, talvolta quasi insensibili, nelle condizioni di formazione possano esercitare influenza grandissima sull'abito cristallino dei cristalli che si formano. È quindi un errore ritenere, come da taluno si fa, che, in condizioni somiglianti di paragenesi, un minerale debba presentare lo stesso abito cristallino. Che la somiglianza dell'abito cristallino possa non avere nulla a che vedere con le condizioni di giacitura era stato fatto notare mezzo secolo fa da Quintino Sella ([4]), a proposito della calcite di Traversella e del Derbyshire, le quali nell'abito cristallino si somigliano, benchè si presentino in giacimenti molto diversi.

Nella seguente tabella sono riuniti alcuni degli angoli misurati, confrontati con quelli dedotti dalle costanti di Kokscharow:

$$a:b:c = 1{,}5807:1.1{,}8057$$
$$\beta = 64^\circ\,36'.$$

Spigoli	Misurati (media)	N	Calcolati
(001):(100) =	64°38′	7	64°36′
:(102) =	22 24 ½	2	22 31
:(101) =	34 33	2	34 42

([1]) *Krystallographisches über den Epidot*, l. c.

([2]) *Sull'epidoto del passo Bettolina, vallone di Verra.* Rend. Acc. Lincei, XII, 2° sem. 1903, pag. 567.

([3]) *Idrocrasio del Monte Pian Real.* Atti Soc. Ital. di Sc. Nat. in Milano, 1903, XLII.

([4]) *Studi sulla mineralogia sarda.* Mem. Acc. delle Scienze di Torino, 1856.

Spigoli	Misurati (media)	N	Calcolati
$(001):(\bar{4}01)$ =	103° 3′	1	103° 6′
$:(\bar{5}02)$ =	94 42	1	94 59
$:(\bar{25}.0.12)$ =	90 47	1	90 33
$:(\bar{2}01)$ =	89 27 $\frac{1}{2}$	9	89 27
$:(\bar{1}01)$ =	63 40	1	63 42
$:(\bar{1}02)$ =	34 9	2	34 21
$:(\bar{1}03)$ =	22 10	5	22 21
$:(\bar{1}11)$ =	75 8 $^3/_4$	9	75 12
$(\bar{1}\bar{1}1):(1\bar{1}\bar{1})$ =	70 17	3	70 25
$(001):(110)$ =	75 47	2	75 45
$:(012)$ =	39 19	1	39 12
$:(011)$ =	58 36	1	58 30
$(011):(01\bar{1})$ =	63 1	1	63 2
$(100):(111)$ =	49 59 $\frac{1}{2}$	1	49 53
$:(011)$ =	77 6 $\frac{1}{2}$	3	77 2 $\frac{1}{2}$
$:(\bar{2}33)$ =	100 11	4	100 7
$:(\bar{1}11)$ =	110 50	3	110 56

Specialmente per gli angoli che si riferiscono a $\{\bar{1}11\}$ l'accordo tra esperienza e calcolo non è troppo soddisfacente, benchè le misure sieno assai esatte. Cio non può stupire: essendo l'epidoto costituito da una miscela isomorfa di due silicati, è naturale che le costanti cristallografiche varino a seconda delle proporzioni relative dei due silicati stessi. Dalle numerose misure che in questi ultimi anni ho avuto occasione di eseguire in cristalli di epidoto di diverse località, mi son convinto che anche in questo minerale avviene ciò che è stato osservato in altri ([1]), che, cioè, le variazioni costanti cristallografiche non dipendono soltanto da differenze nella composizione chimica.

Le ricerche sperimentali del Miers ([2]) hanno gettato una viva luce sulle variazioni angolari che si osservano in alcuni minerali ed ancor più spesso nei cristalli artificiali. Esse possono anche in qualche modo spiegarci la frequenza di forme a simboli assai complicati, così caratteristica nell'epidoto di alcuni giacimenti.

([1]) Per esempio, per non parlare del sanidino che presenta spesso forti oscillazioni angolari nei cristalli di uno stesso giacimento, ricorderò l'anfibolo e la titanite, studiati già da Arzruni e più recentemente anche da me.

([2]) *Untersuchungen über die Variation der an Krystallen beobachteten Winkel, speciel von Kalium- und Ammoniumalaun.* Zeitsch. für Kryst. 1904, XXXIX, 220.

Chimica. — *Sulle relazioni fra la fluorescenza e la costituzione chimica delle sostanze organiche.* Nota di L. Francesconi e G. Bargellini, presentata dal Socio S. Cannizzaro.

Ad R. Meyer (¹) si deve il primo tentativo per mettere in relazione la fluorescenza delle sostanze organiche colla loro costituzione chimica e, benchè la sua teoria dei fluorofori non sia in grado di render ragione di tutti i casi di fluorescenza, ciò non toglie il merito al Meyer di averli per il primo coordinati in un insieme armonico e di aver fatta per il primo un'ipotesi abbastanza attendibile per la loro interpretazione.

Una teoria in apparenza più generale fu pubblicata da J. T. Hewitt (²) tre anni dopo, ma essa si dimostrò insufficiente di fronte alle numerose obiezioni che le si possono fare.

Di questo argomento, che nel frattempo era stato variamente discusso, incominciò ad occuparsi anche Kauffmann in occasione delle sue ricerche sullo stato dell'anello benzenico. I suoi studî lo portarono alla conclusione (³) che la molecola di una sostanza fluorescente si compone almeno di due gruppi, ognuno dei quali ha una differente funzione. Il primo gruppo è causa della emissione della luce di fluorescenza: in altre parole è la sede della luminescenza (Kauffmann lo chiama *luminoforo*). Il secondo gruppo è di azione specifica per l'apparire della fluorescenza (Kauffmann lo chiama *fluorogeno*). Quando un gruppo fluorogeno entra in una molecola che ha già potere luminoforo, allora apparisce la fluorescenza. Per esempio un fluorogeno è il carbossile: quando questo si unisce col luminoforo dell'anilina, si forma l'acido antranilico fluorescente. Kauffmann espresse poi più ampiamente in una monografia (⁴) queste sue idee, raggruppando intorno ad esse numerose regolarità osservate nella costituzione chimica delle sostanze fluorescenti. Queste idee di Kauffmann però, se sostanzialmente sono giuste tanto che si può dire in verità che egli ha messa la questione sulla vera via adatta a farla progredire, pure debbono, a nostro parere, essere in alcuni punti modificate.

In occasione di ricerche da noi eseguite quattro anni fà sopra alcuni derivati dell'anidride naftalica, cominciammo ad occuparci della fluorescenza

(¹) R. Meyer, Zeitschr. f. phys. Chemie, 24, 468 (1897).

(²) J. T. Hewitt, Zeitschr. f. phys. Chemie, 34, 1 (1900).

(³) Kauffmann, A. 344, 30 (1905).

(⁴) Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, vol. XI, fasc. 1-2, (1906); Kauffmann, *Die Beziehungen zwischen Fluorescenz und chemischer Konstitution.*

in relazione alla costituzione chimica [1]. Fu appunto allora [2] che noi esprimemmo l'idea direttrice delle nostre future ricerche in questi termini: « La fluorescenza... sarebbe una duplice funzione di uno speciale aggruppamento (fluoroforo) e della natura e posizione dei gruppi sostituenti ».

Queste ricerche furone poi continuate, come fu già anche avvertito in una breve Nota pubblicata nel 1904 [3]. In questa Nota venivano comunicate le osservazioni fatte intorno all'influenza della temperatura sul fenomeno della fluorescenza per le sostanze organiche da noi prese in esame. Si osservò allora come fatto generale che l'innalzamento e l'abbassamento della temperatura producono rispettivamente un indebolimento e un rafforzamento della fluorescenza. Raffreddando le soluzioni alcooliche od eteree di un grande numero di sostanze organiche per mezzo dell'aria liquida, non riuscimmo però mai a notare l'apparizione della fluorescenza in sostanze che non erano fluorescenti a temperatura ordinaria.

Le pubblicazioni di Kauffmann ci hanno spinto ora a render noti i risultati delle nostre osservazioni e ad esprimere su questo argomento la nostra opinione che, sebbene nelle linee generali sia conforme al concetto di Kauffmann, pure da esso si discosta soprattutto per l'interpretazione diversa che noi diamo alla funzione dei gruppi sostituenti.

Dopo aver raccolto un abbondante materiale bibliografico, ci occupammo di esaminare le soluzioni delle più svariate sostanze organiche per assicurarsi se mostrassero o no il fenomeno della fluorescenza.

Siccome la fluorescenza delle soluzioni di molte sostanze organiche fluorescenti è poco visibile, noi cercammo un artifizio per rendere il fenomeno più sensibile. L'artifizio consiste nel far cadere sulla soluzione della sostanza in esame contenuta in una provetta *rinchiusa in una camera oscura* per la sua parte inferiore, il fuoco di una lente convergente di circa 12 cm. di distanza focale, esposta ai raggi solari. Con questa disposizione, le soluzioni di sostanze fluorescenti guardate applicando l'occhio all'apertura della provetta, mostrano un cono luminoso di colore differente da quello della soluzione.

Con questo semplice apparecchio abbiamo così osservato le soluzioni di circa 500 sostanze organiche le più differenti [4] e nelle condizioni le più diverse, cioè in varî solventi, in soluzione neutra, acida e alcalina, a differenti concentrazioni e a differenti temperature. Per maggior sicurezza il cono luminoso della soluzione veniva sempre confrontato col cono presentato dal solo solvente.

[1] Francesconi e Bargellini, Gazz. Chim. Ital. 32 (2), 73.

[2] Francesconi e Bargellini, Gazz. Chim. Ital., 33 (2), 129.

[3] Bargellini, Rend. della Soc. Chim. di Roma, anno II, pag. 124.

[4] Non è qui il caso di fare l'elenco delle sostanze osservate. Diremo solamente che abbiamo scelto sostanze di costituzione semplice, ben definita e comparabili fra di loro. Molte di queste le abbiamo noi stessi preparate e accuratamente purificate.

Abbiamo così avuto spesso occasione di notare che soluzioni di molte sostanze organiche mostrano nettamente un cono di colore diverso da quello della soluzione, mentre le stesse soluzioni ad occhio nudo non presentano il fenomeno della fluorescenza o tutto al più lo presenta in minimo grado. Dobbiamo rammentare a tal proposito ad esempio l'anidride naftalica e la naftalimide delle quali è nota la forte fluorescenza che mostrano quando sono sciolte nell'acido solforico concentrato e per le quali noi abbiamo osservato che anche le loro soluzioni nell'acido acetico, nell'alcool e nell'acetone mostrano chiaramente un cono bleu o verde, mentre le medesime soluzioni ad occhio nudo non presentano affatto fluorescenza. Le soluzioni di carbazolo le quali ad occhio nudo mostrano soltanto una debolissima fluorescenza, presentano invece un intenso cono azzurro. L'acridina, lo stilbene, il difenile, il dinaftite, la 2-7-diossinaftalina e moltissime altre sostanze le cui soluzioni presentano ad occhio nudo soltanto una debolissima fluorescenza, si mostrano invece intensamente fluorescenti.

Uno dei fatti che più degli altri ha richiamata anche la nostra attenzione, è la mancanza di fluorescenza nelle sostanze organiche della serie grassa ed anche nei composti aliciclici nei quali il carattere di sostanza grassa ha la prevalenza sul carattere aromatico.

Se noi consideriamo dunque che nessuna sostanza della serie grassa è fluorescente, ma sono capaci di essere fluorescenti soltanto sostanze che contengono anelli a 5 o 6 membri con doppî legami, ne viene di conseguenza che la fluorescenza prodotta da una sostanza organica è dovuta ad uno stato particolare della molecola che può verificarsi soltanto in anelli con doppî legami.

La capacità di essere fluorescente, secondo il nostro modo di vedere, sarebbe quindi *comune a tutti i composti aromatici* e la ragione dell'essere alcuni di essi fluorescenti ed altri no dovrebbe ricercarsi in certe condizioni alle quali accenneremo fra breve, ma soprattutto nella presenza di gruppi sostituenti, dei quali alcuni favoriscono la fluorescenza (tali sono i gruppi NH_2, OH, $COOH$, ecc.), altri invece l'ostacolano (come p. es. il NO_2, il Cl, il Br, ecc.).

Se si ammette dunque che la fluorescenza sia dovuta a speciali modificazioni della molecola che possono avvenire soltanto in nuclei aromatici, la fluorescenza è da riportarsi *forse* ad un fenomeno di tautomeria dovuto ad un semplice movimento di doppî legami: la sostanza aromatica assorbe energia in una forma e la riemette, quando si trova nell'altra forma tautomera, con lunghezza d'onda differente. Con ciò si vede che noi richiamiamo, modificandola, l'idea di Hewitt.

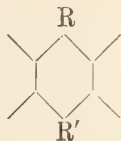
La differenza sostanziale fra il nostro modo di vedere e quello di Kauffmann sta in ciò, che Kauffmann considera per esempio come luminoforo l'anello dell'anilina e quello dell'etere dimetilico dell'idrochinone come se questi fossero anelli speciali, mentre a noi sembra invece più giusto, conforme all'idea sopra

esposta, di considerare in questo caso l'anello benzenico da solo e ritenerlo dotato della capacità di esser luminoforo. Soltanto si dovrà pensare che p. es. l'NH_2 o i due OCH_3 in posizione para, aumentano il potere di luminescenza latente dell'anello benzenico, mentre invece ci sono altri gruppi quali l'NO_2 il Cl, ecc., che lo fanno diminuire.

Confrontiamo ora alcuni idrocarburi fondamentali rappresentanti diversi tipi di nuclei p. es. il benzene, la naftalina e l'antracene. L'antracene è fluorescente. La naftalina non è fluorescente ma per diventar tale basta che si unisca con un NH_2 (le naftilamine sono fluorescenti). Il benzene non solo non è fluorescente, ma non è neppure sufficiente un NH_2 per farlo diventar tale: oltre all'NH_2 è necessario che vi sia presente anche un altro dei gruppi che agiscono in senso favorevole alla fluorescenza, p. es. il COOH (l'acido antranilico è fluorescente). I diversi nuclei dunque hanno differente attitudine alla fluorescenza e vien quindi naturale il pensiero che potere luminescente e potere fluorescente non siano che i diversi gradi di questa attitudine: il potere di luminescenza quindi non sarebbe altro che il potere di fluorescenza latente.

Secondo il nostro concetto dunque: 1) tutti i composti aromatici sono capaci di poter essere fluorescenti; 2) i differenti nuclei (benzene, naftalina, antracene, fenantrene, acridina, tiodifenilamina, ecc. ecc.) hanno un diverso potere fluorescente in alcuni latente perchè più debole, in altri invece appariscente perchè più forte; 3) per comprendere e spiegarsi l'apparire della fluorescenza in una sostanza organica basta tener presente la *natura* dei sostituenti che entrano nella molecola, il loro *numero*, la loro più o meno energica *azione*, la loro *posizione* e probabilmente anche *altre condizioni* (per esempio la natura del solvente) che ora sfuggono, ma che risulteranno da un più esteso confronto fra le sostanze fluorescenti. In queste condizioni ancora incognite si potrà tiovare la spiegazione dei fatti che molto bene Formánek [1] ha recentemente messo in luce per una numerosa serie di sostanze coloranti. Se si pensa che il tetrametildiamido-difenilcarbinolo non è fluorescente, mentre invece la pironina, la tiopironina e l'aranciato di acridina sono fluorescenti, se si pensa alla fluorescenza della fluoresceina in confronto alla fenolftaleina e agli altri esempî riportati da Formánek, bisogna concludere col suddetto autore che, affinchè una sostanza colorante sia fluorescente, deve contenere un anello del tipo:

R

R′

Con ciò si vede che si tornerebbe all'antica idea dei fluorofori di Meyer.

[1] J. Formánek, Zeitschr. f. Farben-Industrie, V, 142 (1906); Chem. Central-Blatt, 1906, I, 1805.

La ragione di questi fatti rimane ancora da ricercare. Rimane da farsi un'indagine più ampia sulle regolarità che si osservano nell'apparire e sparire della fluorescenza quando speciali gruppi entrano od escono in determinato numero e in determinate posizioni in una molecola, per poi ricercare una relazione fra di esse in maniera da arrivare a poter comprendere tutti i casi di fluorescenza sotto un punto di vista generale, tanto che data la costituzione chimica di una sostanza organica, si possa dire *a priori* se sarà o no fluorescente. Allora soltanto potremo dire di avere una teoria della fluorescenza dalla quale però in questo momento ci sembra di essere lontani.

Un tentativo di abbracciare tutti i casi di fluorescenza con un'idea generale è appunto quello di Kauffmann, il quale ricerca la spiegazione della fluorescenza delle sostanze organiche nella teoria delle valenze parziali di Thiele. Ma poichè questa teoria non ha ancora ricevuto un notevole sviluppo e non è da tutti indiscutibilmente accettata, il tentativo di Kauffmann, per quanto lodevole, è, a nostro parere, prematuro.

Lo studio delle relazioni fra fluorescenza e costituzione chimica deve consistere dunque, prima nell'osservare le regolarità che si hanno nei casi di fluorescenza e poi nel trovare una relazione fra di esse. Anche noi ci siamo occupati della prima parte di questa indagine e, come abbiamo detto sopra, da luogo tempo siamo andati osservando le soluzioni di molte sostanze organiche per assicurarci se fossero o no fluorescenti.

Riporteremo qui sotto degli esempî, per la maggior parte di sostanze da noi esaminate, i quali dimostrano l'influenza della natura dei sostituenti sulla fluorescenza e ciò per mettere bene in chiaro il nostro concetto che molti gruppi la fanno apparire ad aumentare e che altri la fanno invece sparire o diminuire. Crediamo conveniente, per semplicità, indicare questi gruppi rispettivamente coi nomi di *auxoflori* e di *batoflori*.

S'intende che non è nostra pretesa di dare delle regole, ma soltanto vogliamo constatare alcune regolarità.

Il gruppo NH_2 [e gli analoghi $NH.CH_3$ e $N(CH_3)^2$] sono fra i più energici auxoflori. Questo risulta all'evidenza dal confronto di moltissime sostanze delle quali noi rammenteremo soltanto le seguenti da noi per la maggior parte direttamente osservate:

1. Ac. benzoico . . . . n. fl. [1]	1. Acidi orto-amino-, metilamino- e dimetilaminobenzoico . . . fl.
2. Ac. ftalici . . . . . n. fl.	2. Molti acidi amino- e diamino-ftalici . . fl.

[1] Abbreviazioni: fl. = fluorescente; n. = non; f. = fortemente; d. = debolmente.

3. Ac. piromellitico . . n. fl.	3. Ac. diamino-piromellitico . . . . . . fl.
4. Ac. cinnamico . . . n. fl.	4. Ac. o-amino-cinnamico. fl.
5. Stilbene . . . . . d. fl.	5. o-o-diaminostilbene. . fl.
6. Naftalina . . . . . n. fl.	6. Naftilamine, metilnaftilamine e alcune naftilendiamine . . . fl.
7. Ftalimide. . . . . n. fl.	7. 3-aminoftalimide . . fl.
8. Sulfinide . . . . . n. fl.	8. p. aminosulfinide . . fl.
9. Chinossalina . . . . n. fl.	9. 6-amino-chinossalina . fl.
10. Carbazolo. . . . . d. fl.	10. 3-amino-carbazolo . . f. fl.

Un auxofloro dei più forti è pure il gruppo OH, come lo dimostrano gli esempî di sostanze qui sotto riportati:

1. Ac. benzoico. . . . n. fl.	1. Ac. idrochinoncarbonico fl.
2. Ac. ftalici . . . . n. fl.	2. Alcuni acidi ossi- e diossi-ftalici . . . . fl.
3. Ac. piromellitico . . n. fl.	3. Ac. diossi-piromellitico. fl.
4. Ac. cinnamico . . . n. fl.	4. Ac. o-ossi-cinnamico . fl.
5. Naftalina . . . . . n. fl.	5. Naftoli e alcune diossinaftaline . . . . fl.
6. Ftalimide. . . . . n. fl.	6. 3-6-diossiftalimide . . fl.
7. Stilbene . . . . . d. fl.	7. o-o-diossistilbene . . fl.

Un altro auxofloro è il gruppo CN, come risulta nei seguenti casi nei quali è evidentemente questo gruppo che fa apparire la fluorescenza:

1. Idrochinone . . . . n. fl.	1. Dician-idrochinone . . fl.
2. Etere dimetilico dell'idrochinone . . . n. fl.	2. Etere dimetilico del monocian-idrochinone . fl.
3. Etere dimetilico dell'idrochinone . . . n. fl.	3. Etere dimetilico del dician-idrochinone . . fl.

Anche il COOH (e il $COOC_2H_5$) è uno dei più forti auxoflori, come si può vedere nei casi seguenti:

1. Fenolo . . . . . n. fl.	1. Ac. salicilico e alcuni ac. ossiftalici . . . fl.
2. Idrochinone . . . . n. fl.	2. Ac. idrochinoncarbonico. Ac. p. diossitereftalico e Ac. diossipiromellitico . . . . . . fl.

3. Anilina . . . . . . n. fl.	3. Ac. antranilico e eteri di alcuni acidi aminoftalici. . . . . fl.
4. P. fenilendiammina . n. fl.	4. Eteri dell'ac. diaminotereftalico e dell'ac. diaminopiromellitico. fl.
5. Antracene . . . . d. fl.	5. Ac. antracencarbonici . f. fl.

Al gruppo — HC = CH — ancora è da attribuirsi il carattere di auxofloro. Fra i numerosi casi di sostanze in cui l'apparire della fluorescenza è dovuto al legame etilenico, ci basterà ricordare lo stilbene e suoi derivati, l'asarone, il difenilbutadiene, ecc. ecc.

Invece uno dei più energici batoflori è il gruppo — N = N —. Infatti non si conosce nessun azo-composto che sia fluorescente, eccettuato il naftindone B, nel quale però, come fa ben notare Formánek, la fluorescenza è da attribuirsi alla forte proprietà fluorescente del residuo della safranina in esso contenuto.

Anche il gruppo NO_2 è un forte batofloro, come con numerossimi esempî si potrebbe dimostrare. Nel seguente elenco sono riportati alcuni casi dei più comuni:

1. Naftoli. . . . . . fl.	1. I nitronaftoli . . . n. fl.
2. Naftilamine . . . . fl.	2. Le nitronaftilamine. . n. fl.
3. Difenilamina . . . fl.	3. Auranzia (esanitrodifenilamina) . . . . n. fl.
4. Acridina . . . . . fl.	4. Nitroacridina . . . n. fl.
5. 9-fenil-acridina . . . fl.	5. 2-4-dinitro-9-fenilacridina . . . . . . n. fl.
6. Fluoresceina . . . . fl.	6. Tetranitrofluoresceina . n. fl.

Per dimostrare l'azione batoflora del Cl, Br e I, dei numerosi esempî che si potrebbero addurre, ci basta citare solamente i seguenti:

1. Antracene. . . . . fl.	1. Cloro e bromo-antraceni . . . . . . d. fl.
2. Fluorano . . . . . fl.	2. Diclorofluorano . . . d. fl.
3. » . . . . . fl.	3. Dibromofluorano. . . n. fl.
4. Fluoresceina . . . . f. fl.	4. Tetraiodiofluoresceina . d. fl.
5. » . . . . f. fl.	5. Rosa bengala (tetraclorotetraiodio-fluoresceina) . . . . . d. fl.

Anche il gruppo $CO . CH_3$ è un batofloro quando entra a sostituire un H di un OH o di un NH_2.

Così p. es. mentre il 3-aminoftalanile, l'acido amino-emipinico, l'etere dietilico dell'acido idrochinondicarbonico, l'α- e la β-naftilamina, la 1-4-dimetil-2-naftilamina sono fluorescenti, i loro acetilderivati non lo sono affatto.

Per analogia col gruppo $CO.CH_3$, si poteva ben pensare che anche il gruppo $CO.C_6H_5$ agisse come batofloro. Noi infatti abbiamo avuto occasione di osservare che il benzoil-β-naftolo, in contrapposto al β-naftolo, non presenta affatto fluorescenza.

Intorno all'azione del gruppo SO_3H, niente di sicuro risulta per ora dalle nostre osservazioni: sembra però che agisca come un debole auxofloro.

Uno dei gruppi che non sembra avere una decisa influenza sul fenomeno della fluorescenza è il gruppo CHO. Il fatto che la fluorescenza dell'acido salicilico, dell'acido 2-ossiisoftalico, dell'acido 4-ossiisoftalico e dell'acridina si conserva nei corrispondenti composti aldeidici, acido aldeido-salicilico, acido 2-ossi-5-aldeido-isoftalico, acido 4-ossi-5-aldeido-isoftalico e nella mesoacridil-aldeide, ci dimostra che il gruppo CHO non è un batofloro, ma d'altra parte non gli si può con certezza attribuire il carattere di auxofloro, perchè non si conoscono esempî di sostanze nelle quali l'apparire della fluorescenza sia da attribuirsi al gruppo aldeidico, se si eccettua l' aldeide ossitoluica, che abbiamo preparato dal *p*-cresolo, e per la quale si è notata col nostro apparecchio una fluorescenza verde.

Ancora altri gruppi hanno azione auxoflora o batoflora più o meno energica [1], ma non crediamo utile soffermarci di più sulla questione che sarà argomento di ulteriori indagini per parte nostra. Ci basta per adesso di aver riportato alcuni esempî, più che altro per mostrare chiaramente questo nostro concetto di gruppi auxoflori e batoflori.

Nello studio delle relazioni fra fluorescenza e costituzione chimica delle sostanze organiche, bisogna però tener conto non solo della natura dei sostituenti ma ancora del loro numero, della loro energia più o meno grande e soprattutto della posizione che occupano nella molecola.

Ci basta per ora esserci fermati brevemente sull'influenza della natura dei sostituenti. Le altre questioni saranno oggetto di una nostra prossima comunicazione.

[1] A proposito della naftalimide, uno di noi (Bargellini, Gazz. Chim. Ital., 34 (2) 454), fece notare l'azione batoflora che in alcuni casi esercitano i radicali aromatici.

Chimica. — *Sulle due forme del joduro mercurico* (¹). Nota di Luigi Mascarelli, presentata dal Socio G. Ciamician.

Il joduro mercurio, come si sa, è uno di quei corpi che può esistere in due modificazioni: una rossa, che cristallizza nel sistema tetragonale e che è stabile a bassa temperatura, ed una gialla appartenente al sistema rombico, stabile a temperatura elevata. La temperatura a cui la forma rossa per riscaldamento passa a forma gialla e viceversa è stata oggetto di molte ricerche. Oppenheim (²) ammetteva che tale trasformazione avvenisse a 150°, Rodwell (³) invece stabiliva 126-127°, Gernez (⁴) più recentemente operando su uno strato fuso di joduro mercurico di cui una parte era rossa e l'altra gialla e lasciando raffreddare lentamente ritiene di poter fissare 126°, Reinders (⁵) seguendo il metodo termico trova 129, 5°, Padoa e Tibaldi (⁶) collo stesso metodo sono condotti ad ammettere che tale trasformazione avvenga a 131, 9°.

Come si vede questo passaggio dal rosso al giallo, che è reversibile, avviene a 130° circa e le lievi discordanze dei varî Autori vanno spiegate come conseguenza del ritardo o della accelerazione, che può presentare il fenomeno stesso. E difatti Gernez osserva come detta trasformazione sia più rapida se la temperatura dista di 15 gradi da quella vera di trasformazione, e più lenta quanto più ci si avvicina.

Risolta così la questione del punto di trasformazione, rimaneva a vedersi se da soluzioni convenientemente preparate di joduro mercurico in varî solventi, il joduro si separasse nella forma rossa o nella forma gialla. Siccome la temperatura di trasformazione di un corpo enantiotropico non è influenzata dalla presenza di un solvente, così *a priori* poteva supporsi, che da tali soluzioni il joduro mercurico cristallizzasse nella forma rossa, se la temperatura a cui incominciava la cristallizzazione era inferiore a 130°, nella gialla se era mantenuta superiore durante tutto il tempo della cristallizazione.

Molte sono le esperienze che si hanno in riguardo alla forma sotto la quale il joduro mercurico va separandosi dalle varie soluzioni, ma si può dire che la questione non è ancora risolta in modo completo. Frattanto,

(¹) Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Bologna, luglio 1906.
(²) Dictionnaire de Wurtz II, 1ª pag. 346.
(³) Phil. Trans. *173*, 1141 (1882).
(⁴) Compt. rend. *129*, 1234 (1899).
(⁵) Zeit. f. phys. Ch. *32*, 494 (1900),
(⁶) Gazz. Ch. It. *34*, I, 92 (1904).

per tenermi all'ordine cronologico, citerò i lavori di Retgers [1] il quale, allo scopo di ottenere un liquido che avesse una grande densità, provò a sciogliere il joduro mercurico in joduro di metilene, da questo solvente (qualora si lasci raffreddare la soluzione satura a caldo) l'Autore trovò, che si separano cristalli della sola forma gialla fino a che la temperatura è relativamente alta. Per ulteriore raffreddamento e specie pel contatto della forma rossa questi cristalli si trasformano tosto in rossi: a temperatura più bassa poi si separa solo la forma rossa (spesso anche allo stato cristallino).

Nella determinazione della solubilità del joduro mercurico fatta da Otto Schönrock [2], da Beckmann e Stock [3] in varî solventi, specialmente organici (cloroformio, benzolo, etere ecc.) gli Autori non si occupano del colore che assume il joduro depositatosi; invece Kastle e Clark [4] con numerose esperienze (che io conosco solo dalla relazione del Central-Blatt) fanno notare come la forma gialla si possa avere oltrechè per sublimazione anche sciogliendo il sale rosso in un grande numero di solventi aventi punto di ebollizione svariato e lasciando cristallizzare. In tutti questi casi senza eccezione si ottiene dapprima la forma gialla. Sülc [5] poi, studiando la solubilità dei sali alogenati del mercurio e specie del joduro in solventi organici, sceglie parecchie sostanze aventi punto di ebollizione inferiore a quello di trasformazione del joduro mercurico, anzi scalda ogni volta in modo da non superare i 100°. Da queste esperienze egli conclude (osservando il colore dei cristalli che si separano) che il joduro mercurico può depositarsi sia nella forma rossa, sia nella forma gialla, ma però aggiunge molto opportunamente « Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass die Farbe der Krystalle im ersten Momente immer gelb ist, und dass sich einzelne Fälle nur durch die Geschwindigkeit unterscheiden, mit welcher die gelbe Modifikation in die rote übergeht, denn nach genug langen Stehen wurden zuletzt die Krystalle in allen Fällen rot. Wahrscheinlich spielen hier Temperaturverhältnisse auch eine wichtige Rolle ».

Contemporaneamente Reinders [6] occupandosi dei cristalli misti tra bromuro e joduro mercurico potè notare, che da tutti i solventi da lui impiegati, il joduro cristallizza prima nella forma gialla e talora la gialla è frammista alla rossa. Kastle e Reed [7] poi, continuando le ricerche già intraprese da Kastle e Clark (loc. cit.) sulla natura del joduro di mercurio in soluzione, ammettono che questo sale si trovi in soluzione soltanto nella forma gialla,

[1] Zeit. anorg. Ch. *3*, 252 (1892).
[2] Zeit. f. phys. Ch. *11*, 764 (1893).
[3] Id. *17*, 130 (1895).
[4] Amer. Chem. J. *22*, 473 (1899) e C. *1900*, I. 278.
[5] Zeit. f. anorg. Ch. *25*, 399 (1900).
[6] Zeit. f. phys. Ch. *32*, 494 (1900).
[7] Amer. Chem. J. *27*, 209 (1902), che conosco solo dal C. 1902, I, 906.

tantochè la forma rossa per entrare in soluzione (in naftalina) deve prima trasformarsi in gialla. Infine Gernez, in un nuovo studio [1] sulla forma che prende il joduro mercurico quando si separa dalle soluzioni, osserva che sempre si formano prima i cristalli gialli e questo sia che egli faccia evaporare il solvente anche a bassissime temperature (— 75°), sia che raffreddi le soluzioni sature, fatte però a temperature inferiori al punto di trasformazione.

Quantunque da tutte queste esperienze appaia molto probabile che la prima forma a separarsi sia la gialla, tuttavia la cosa non risulta ancora completamente definita. Infatti il joduro mercurico può da molti solventi separarsi a basse temperature con colorazione rossa, mentre che a temperature più elevate (sebbene ancora lontane dal punto di trasformazione) può separarsi con colorazione gialla. Questo è precisamente quanto succede per le soluzioni di joduro mercurico nei nitroderivati aromatici. In seguito a certi studî da me intrapresi sui sali doppî che i nitroderivati aromatici possono formare coi sali alogenati del mercurio e di cui comunicherò a suo tempo i risultati, ho avuto occasione di constatare non solo che il joduro mercurico non forma sali doppî coi nitroderivati, ma anche potei studiarne la solubità alla varie temperature.

Il joduro mercurico è assai poco solubile alla temperatura ordinaria nei nitroderivati aromatici, però si riesce a scioglierlo abbastanza bene quando si elevi convenientemente la temperatura. In queste ricerche ho potuto osservare, che sempre a piccole concentrazioni e alle temperature prossime al punto di solidificazione del solvente, il joduro si separa con colorazione rossa e tale rimane fino a che tutto l'eccesso di sale si è depositato. Crescendo invece la concentrazione, si giunge ad un punto in cui accanto alla forma rossa si separa anche la gialla, la quale rimane più facilmente sospesa nel liquido che non la rossa e questo sta in buon accordo colla diversa densità delle due forme (rossa, dens. = 6.257; gialla, dens. = 6.060). Continuando ancora ad aumentare la concentrazione, si arriva ad un punto in cui la comparsa di cristalli avviene a temperatura abbastanza alta (però sempre inferiore al punto di trasformazione) e l'unica forma che si ottiene è la gialla, la quale col tempo si trasforma in rossa. Tale fenomeno succede con tutti i nitroderivati da me studiati, qualunque sia il loro punto di fusione.

L'interpretazione del fenomeno non riesce chiara se ci si limita solo allo studio qualitativo, solo all'aspetto che hanno i cristalli quando si separano; occorre invece sottoporlo ad una ricerca quantitativa.

Difatti quando un corpo può esistere sotto due forme, ognuna di queste possiede una solubilità propria. Esprimiamo graficamente l'andamento dei fenomeni di saturazione che avvengono in un sistema a due componenti servendoci del solito diagramma in cui le ascisse dànno la concentrazione di uno

[1] Compt. rend. *136*, 1322 (1903).

dei componenti per rispetto a cento parti dell' altro e le ordinate rappresentano le temperature a cui solidifica oppure a cui si separano i cristalli di uno dei componenti. Ammettiamo che i componenti del sistema non reagiscano fra loro, nè formino prodotti di addizione, ma uno di essi sia capace di esistere in due forme (enantiotropiche). La temperatura eutettica di questo sistema sia più bassa della temperatura di trasformazione del componente, allora ci torna utile considerare l' altro componente quale solvente e sarà quindi possibile l'esistenza di una soluzione satura della prima forma (del componente enantiotropico) nell' altro componente alla temperatura di trasformazione; ma però anche la seconda forma può dar luogo ad una soluzione satura alla stessa temperatura e queste due soluzioni devono essere identiche. In altre parole,

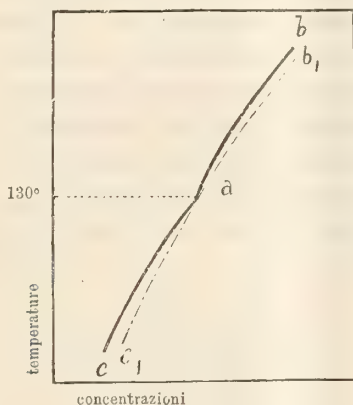



Fig. 1.

le due curve che esprimono la solubilità delle due forme nello stesso solvente dovranno incontrarsi in un certo punto formando fra loro un angolo e precisamente esse si incontreranno là dove le due forme possano esistere in equilibrio fra loro, cioè al punto di trasformazione del componente stesso.

Ora siccome la temperatura di trasformazione di un corpo non è influenzata dalla presenza di un solvente (tanto è vero che sulla analisi della curva di solubilità di una data sostanza è fondato un metodo per determinare se detta sostanza possiede un punto di trasformazione) così nel caso del joduro di mercurio il punto in cui devono incontrarsi le curve che rappresentano la solubilità deve essere alla temperatura di 130° circa. Da questo punto che è indicato con *a* nello schema della fig. 1 si dipartirà il ramo *a b* che rappresenterà la solubilità della forma gialla stabile a temperatura superiore e il ramo *a c* che rappresenterà la solubilità della forma rossa stabile sotto i 130°.

Le curve punteggiate $a\ b_1$; $a\ c_1$ rappresentano la solubilità delle due forme in equilibrio metastabile.

La $a\ c_{\prime}$ rappresentando la solubilità della forma gialla in equilibrio metastabile deve giacere più a destra della $a\ c$, la quale indica la solubilità della forma stabile rossa che è, appunto perchè stabile in questo campo, meno solubile della gialla.

Ora è facile vedere che, se si determina la solubilità del joduro mercurico a bassa temperatura, i punti che si ottengono giaceranno sulla $a\ c$ se corrispondono alla solubilità della forma rossa, sulla $a\ c_{\prime}$ se corrispondono alla gialla. Siccome il metodo seguìto nel determinare la solubilità del joduro nei nitroderivati era quello di sciogliere una certa quantità di sale nel nitroderivato riscaldando opportunamente e poi di notare la prima comparsa di cristalli quando il liquido si andava raffreddando lentamente (¹), così i punti che ottenevo a seconda che appartenevano all'una o all'altra delle due curve dovevano senza dubbio dimostrare quale delle due forme in un primo istante si andava separando dalla soluzione, e ciò prescindendo dal colore più o meno giallo, più o meno rosso, che possono assumere i cristalli al loro primo apparire: colore che è sempre difficile ad apprezzarsi nel suo giusto valore. a meno che non si voglia ricorrere a scale colorate e opportunamente graduate confrontandole col colore rosso e giallo del joduro stesso.

Le esperienze furono eseguite con parecchi nitroderivati e precisamente con:

nitrobenzolo,
m-nitrotoluolo,
p-nitrotoluolo,
α-nitronaftalina.

In tutti questi casi riannodando fra loro i diversi punti trovati sperimentalmente si ottiene una curva unica, la quale quindi non cambia direzione a 130° e sta a dimostrare che il joduro mercurico si separa da queste soluzioni in una sola forma. Siccome la curva che rappresenta la solubilità sotto 130° è la continuazione della curva che si ha sopra 130° (ossia di quella corrispondente alla forma gialla), così si deve ammettere che sia sempre la forma gialla quella che si separa in un primo tempo: questo si deve ammettere succeda anche quando i cristalli appaiono fin dal primo istante colorati in rosso. In questo caso evidentemente la trasformazione del joduro giallo in rosso deve essere così rapida, che gli occhi non la possono avvertire.

Questo fatto quindi sta in perfetto accordo non solo colle idee già espresse dal Sŭlc (loc. cit.) e più sopra riportate, ma anche con quelle della maggior parte degli Autori che ultimamente si occuparono dell'argomento. Con ciò poi riceve nuova conferma quanto dice Ostwald (²) a proposito del

(¹) Riguardo ai fenomeni di soprasaturazione venivano prese precauzioni speciali che dirò poi.

(²) Grundlinien der anorg. Ch. *1904*, p. 685.

joduro mercurico: Es ist dies eines der auffallendsten Beispiele für die oft erwähnte Regel, dass die unbeständigen Formen zuerst erscheinen ».

Parte sperimentale.

Il joduro mercurico venne purificato per ripetuta sublimazione, i nitroderivati o cristallizzandoli da solventi opportuni o distillandoli convenientemente.

Il metodo seguito nella ricerca era il seguente: in una provetta di vetro, priva di tubulatura laterale, per ovviare all' inconveniente che il joduro sublimando andasse ad ostruirla, facevo fondere una certa quantità pesata di nitroderivato (solvente) e con un termometro Beckmann diviso in centesimi di grado ([1]) di cui il bulbo era completamente immerso nel liquido, che doveva gelare, stabilivo la temperatura di solidificazione del solvente puro. Di poi andavo aggiungendo mano mano piccole quantità di joduro mercurico e determinavo la temperatura a cui solidificava il liquido. A piccole concentrazioni è dato di leggere le temperature corrispondenti al ramo di curva su cui è fase solida il nitroderivato, ma tosto col crescere in concentrazione il joduro diventa insolubile a bassa temperatura ed allora raffreddando lentamente la miscela esso si separa sotto forma di polvere cristallina. Durante il raffreddamento la massa veniva leggermente agitata mediante agitatore di vetro.

Per ogni concentrazione osservavo attentamente la temperatura di comparsa dei primi cristalli e questa osservazione veniva ripetuta parecchie volte usando l' avvertenza per ogni concentrazione di far cadere nel liquido (quando era ad una temperatura vicina a quella a cui dovevano separarsi i primi cristalli) un cristallino di joduro rosso in una prima lettura e poi giallo in una seconda lettura.

In tutte le esperienze eseguite con questo sistema potei sempre osservare (fino a che la concentrazione è piccola e la temperatura a cui incomincia a separarsi il sale non è molto distante dal punto di solidificazione del solvente) la separazione di una polvere rossa finissima, che tosto si deposita al fondo della provetta crioscopica. Quando poi si cresce nella concentrazione la polvere che si separa, si mostra in un primo istante d' un colore rosso chiaro, che tosto passa al rosso deciso; crescendo ancora nella concentrazione comparisce la polvere rossa accompagnata da cristallini gialli splendenti, i quali rimangono più facilmente sospesi nel liquido che non la polvere rossa. Continuando ancora a crescere la concentrazione si separa solo più la forma gialla ben cristallizzata in pagliette dorate, e questo avviene anche se la temperatura a cui compaiono questi cristalli è ancora inferiore al punto di trasformazione.

([1]) Mi servii di termometro diviso in centesimi finchè operai a piccole concentrazioni, poi usai un termometro diviso in decimi di grado.

In nessuno di questi sistemi mi sono occupato di stabilire con esattezza la concentrazione che ha la soluzione al punto eutettico.

Nitrobenzolo e joduro mercurico.

Il nitrobenzolo purificato per distillazione bolliva a 208.5° e solidificava a 5.67°; in esso il sale mercurico è pochissimo solubile tanto che già alla prima concentrazione (v. tavola I) si separano i cristalli di joduro. Tra le concentrazioni 8-10 è compresa la temperatura di trasformazione e fra queste

Joduro mercurico in nitrobenzolo.

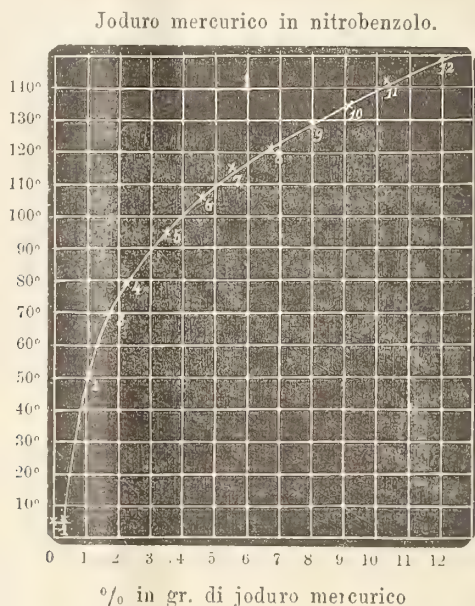



Fig. 2.

due concentrazioni la curva dovrebbe cambiare direzione, se il joduro si separasse nelle due forme: invece ciò non avviene come dimostra la figura 2ª costruita [1] coi dati di detta tavola ed in cui sulle ordinate son riportate le temperature e sulle ascisse le concentrazioni. Dette concentrazioni esprimono i grammi di sostanza sciolta in 100 gr. di solvente, inoltre la scala che esprime le concentrazioni è maggiore di quella delle temperature e questo per scostare maggiormente la curva dalla ordinata zero.

Che la parte di curva giacente sotto i 130° spetti realmente alla forma gialla è dimostrato anche dal fatto, che a temperature ancora inferiori a 130° il joduro si separa in cristalli gialli dorati.

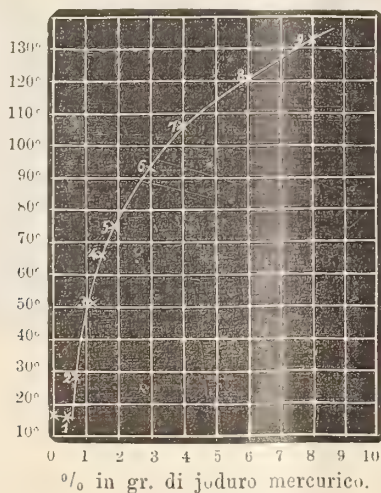
[1] Nei diagrammi sono indicati solo alcuni dei punti e questi vengono contrassegnati coi numeri corrispondenti alle concentrazioni espresse nelle tavole relative.

TAVOLA I.

Num. d'ord.	Quantità assolute in grammi		Concentr. per 100 gr. solvente	Temperature	OSSERVAZIONI
	nitrobenzolo	joduro mercurico			
	15.00	—	—	5.67°	—
1	—	0.0486	0.324	5.90°	comparsa di cristalli rossi
2	—	0.1663	1.109	50.51°	pagliette gialle che si depositano rosse
3	—	0.2568	1.712	69.63°	id.
4	—	0.3381	2.254	79.1°	id.
5	—	0.5208	3.472	95.3°	giallo, ritarda a div. rosso
6	—	0.6970	4.647	105.8°	id.
7	—	0.8242	5.495	114.6°	giallo persistente.
8	—	1.0016	6.680	121.3°	id.
9	—	1.1909	7.940	129.3°	id.
10	—	1.3699	9.134	133.9°	id.
11	—	1.5434	10.29	141.8°	id.
12	—	1.7936	11.96	149.3°	id.
13	—	2.2918	15.28	163.3°	id.

m-Nitrotoluolo e joduro mercurico.

Il *m*-nitrotoluolo, purificato per distillazione, bolliva a 229° e solidificava a 16°. Anche in questo caso, data la pochissima solubilità a freddo del joduro mercurico nel *m*-nitrotoluolo, il ramo di curva spettante al nitroderivato è assai corto, infatti già alla seconda concentrazione si separa il sale mercurico

Joduro in m-nitrotoluolo.

°/₀ in gr. di joduro mercurico.
FIG. 3.

Tra le concentrazioni 8-9 è compresa la temperatura di trasformazione.

I dati riguardanti questo sistema sono raggruppati sulla tavola II e la rappresentazione grafica è data nel diagramma della fig. III.

TAVOLA II.

Num. d'ord.	Quantità assolute in grammi		Concentr. in gr. per 100 gr. solvente	Temperature	OSSERVAZIONI
	m-nitrotoluolo	joduro mercurico			
	17.00	—	—	16.0°	—
1	—	0.0648	0.3812	15.97°	—
2	—	0.1203	0.7077	28.19°	rosso
3	—	0.1983	1.166	51.19°	id.
4	—	0.2509	1.476	65.8°	rosso misto a giallo
5	—	0.3149	1.853	74.8°	giallo non persistente
6	—	0.5155	3.032	92.8°	giallo
7	—	0.7187	4.228	106.3°	id.
8	—	1.0315	6.065	121.0°	id.
9	—	1.3574	7.982	133.0°	id.
10	—	1.5521	9.131	139.1°	id.
11	—	1.7633	10.37	140.7°	id.
12	—	2.2490	13.23	160 2°	id.

p-Nitrotoluolo e joduro mercurico.

Il *p*-nitrotoluolo venne cristallizzato parecchie volte dall' alcool acquoso, lo si ebbe in bei cristalli di color giallo chiaro, solidificanti a 51, 54°.

Joduro in p. nitrotoluolo.

°/₀ in gr. di joduro mercurico.

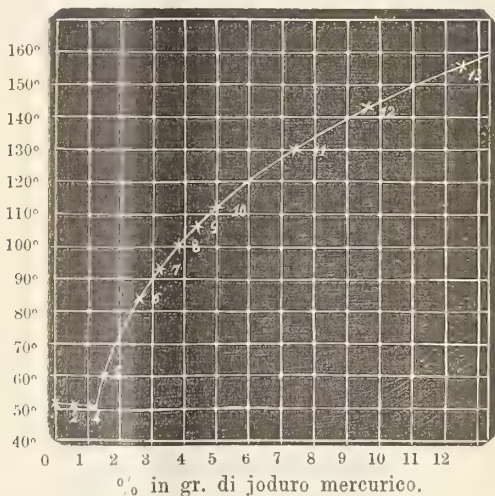



FIG. 4.

Come si vede dai numeri riportati nella tavola III, il joduro mercurico è abbastanza solubile a freddo nel *p*-nitrotoluolo, tanto che fu possibile determinare alcuni punti corrispondenti al ramo di curva su cui è fase solida il solvente puro (concentrazioni 1-4). Data la scala adottata nel diagramma della figura 4ª non poterono essere segnati tutti questi punti.

Tra le concentrazioni 4-5 esiste il punto eutettico, tra le 10-12 è compresa la temperatura di trasformazione.

Anche qui il ramo di curva spettante al joduro mercurico comincia al punto eutettico e si dirige al punto di fusione del joduro stesso.

TAVOLA III.

Num. d'ord.	Quantità assolute in grammi		Concentr. in gr. per 100 gr. solvente	Temperature
	p - nitrotoluolo	joduro mercurico		
	17.59	—	—	51.54°
1	—	0.0604	0.3434	51.50°
2	—	0.1096	0.6231	51.14°
3	—	0.1591	0.9045	50.94°
4	—	0.2155	1.225	50.68°
5	—	0.2645	1.504	60.30°
6	—	0.4613	2.623	84.10°
7	—	0.5639	3.206	92.70°
8	—	0.6643	3.776	100.7°
9	—	0.7814	4.442	106.2°
10	—	0.8844	5.028	112.2°
11	—	1.2964	7.368	129.7°
12	—	1.6964	9.642	143.5°
13	—	2.1984	12.50	156.5°
14	—	2.7049	15.38	166.5°
15	—	3.2132	18.27	174.5°
16	—	4.0205	22.86	186.0°
17	—	5.0214	28.55	197.5°
18	—	6.0284	34.25	205.5°
19	—	9.0436	51.41	217.5°

α-Nitronaftalina e joduro mercurico.

L'α-nitronaftalina fu cristallizzata ripetutamente dall'alcool. Essa fondeva nettamente a 58°. Anche in questo caso si poterono avere alle prime concentrazioni dei punti spettanti alla curva del nitroderivato, poichè il joduro mercurico vi è abbastanza solubile anche a freddo (circa 1,2 $^0/_0$). Tra le concentrazioni 2-3 esiste il punto eutettico, tra le 7-9 quello di trasformazione.

Sui dati della tavola IV è costruito il diagramma della fig. 5ª riguardante questo sistema.

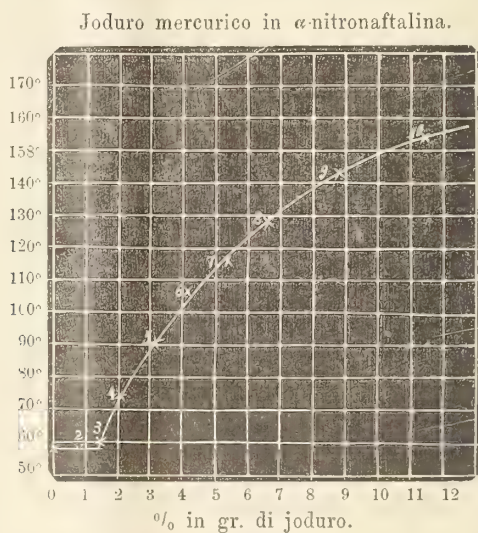



Fig. 5.

Tavola IV.

Num. d'ord.	Quantità assolute in grammi		Concentr. in gr. per 100 gr solvente	Temperature
	Nitronaftalina	joduro mercurico		
	25.0	—	—	58.00°
1	—	0.0800	0.320	57.90°
2	—	0.1946	0.778	57.80°
3	—	0.3634	1.454	59.95°
4	—	0.5220	2.088	71.35°
5	—	0.7944	3.178	91.35°
6	—	1.0551	4.220	105.85°
7	—	1.3495	5.396	116.35°
8	—	1.6545	6.616	127.85°
9	—	2.1963	8.784	143.35°
10	—	2.8592	11.44	153.85°
11	—	3.3126	13.25	161.35°

Per ultimo ringrazio qui il laureando signor Ugo Ascoli per l'efficace contributo da lui portato nella parte sperimentale.

Chimica. — *Sull'acido ipofosforico.* Nota di N. Parravano e C. Marini, presentata dal Socio S. Cannizzaro.

L'acido ipofosforico fu scoperto da Salzer [1] nel 1877 fra i prodotti della combustione lenta del fosforo all'aria umida.

Quando si lasciano per qualche tempo delle bacchette di fosforo esposte all'azione dell'aria, in un ambiente umido e ad una temperatura non tanto elevata, si origina un liquido denso, sciropposo. Questo sciroppo aveva attirato l'attenzione dei chimici molto prima che Salzer scoprisse in esso l'acido ipofosforico. Infatti fin dal 1795 Pelletier [2] aveva descritto un apparecchio per preparare questi prodotti di ossidazione del fosforo, e Berzelius [3] Dulong [4], Thénard [5], e Pagels [6] si erano successivamente dedicati allo studio di essi, definendoli un miscuglio di acidi fosforoso e fosforico. Salzer, come ho detto, riuscì ad isolare da questo liquido, sotto forma di sale acido di sodio, l'acido ipofosforico, acido che egli poi nettamente caratterizzò con una serie di lavori successivi [7].

In seguito altri chimici sottoposero quest'acido di Salzer a ulteriori ricerche: così Corne [8] e Philipp [9] ne studiarono due nuovi modi di preparazione per ossidazione del fosforo rispettivamente con nitrato di rame, e con acido nitrico e nitrato d'argento; Sänger [10] ne preparò degli eteri alchilici, di cui però non potè determinare la densità di vapore, perchè non distillano indecomposti; Joly in una serie di lavori [11] studiò le condizioni di formazione dei sali mono e dibaritico, preparò cristallizzati l'acido ed un suo idrato, e ne fece lo studio termochimico: Drawe [12] e Palm [13] prepararono numerosi sali neutri e sali doppi; Amat [14] ne indicò nuovi metodi

(1) Liebig's Annalen, *187*, 322.
(2) Crell. Ann. Chim. Phys. *2* 447.
(3) 3 Orig. Aufl. von Wôhler, *2*, 69.
(4) Ann. Chim. Phys. *2*, 140.
(5) Ann. Chim. Phys. *85*, 326.
(6) Journal für Prakt. Ch. *61*, 24.
(7) Lieb. Ann. *194*, 28; *211*, 1; *232*, 114 e 271.
(8) Journ. Phar. Che. (5) *6*, 123.
(9) Berichte d. d. Ch. Ges. *16*, 749.
(10) Liebig's Annalen, *232*, 1.
(11) Comptes Rendus *101*, 1058 e 1148; *102*, 110, 259, 760 e 1065.
(12) Berich. d. d. ch. Ges. *21*, 3401.
(13) Inaug. Diss. — Rostock (1890).
(14) Comptes Rendus *111*, 676.

di dosaggio; Rammelsberg [1] ne descrisse i sali neutri ed acidi di litio e di tallio: ed infine Bansa [2] ne preparò numerosi sali doppi di potassio acidi e neutri.

Malgrado, come si vede, sia discretamente abbondante la letteratura sull'argomento, regna tuttavia ancora incertezza sulla grandezza molecolare dell'acido ipofosforico. Salzer, in base all'analisi del sale acido $NaHPO_3$ e del sale neutro Na_2PO_3, attribuì dapprima all'acido la formola semplice H_2PO_3; ma poi, essendogli riuscita anche, sebbene con grandissima difficoltà, la preparazione di due sali acidi $NaHPO_3 . H_2PO_3 = NaH_3P_2O_6$, ed $Na_2PO_3 . NaHPO^3 = Na_3HP_2O_6$, assegnò ad esso la formola $H_4P_2O_6$. Questa però, sebbene confortata dall'esistenza di vari sali doppi, non è stata sempre concordemente accettata dai chimici che si sono occupati dell'argomento: Joly (loc. cit.) scrive sempre per l'acido la formola semplice e per i sali, ora la semplice ed ora la doppia; Philipp (loc. cit.) e Rammelsberg (loc. cit.) scrivono la formola di vari sali neutri riferendosi alla molecola semplice, H_2PO_3. Anche nel trattato del Dammer [3] si trova espresso il dubbio se le prove che sinora si hanno siano sufficienti a definire la tetrabasicità di questo acido; e in uno dei volumi comparsi del trattato dell'Abegg [4] si trova assegnato all'ipofosfato acido di bario la formola $Ba(HPO_3)_2$, ed a quello neutro l'altra $BaPO_3$, riconoscendosi con ciò per l'acido ipofosforico la formola H_2PO_3.

Ed invero l'esistenza dei sali acidi ricordati non basta da sola a dimostrare la tetrabasicità dell'acido ipofosforico. Oltre i ricordati sali acidi alcalini, Salzer ha descritto pure due composti, $Na_5H_3(P_2O_6)_2 + 20H_2O$ e $K_3H_5(P_2O_6)_2 + 2H_2O$, i quali si ottengono molto più facilmente, e questi potrebbero far supporre quadrupla la molecola dell'acido ipofosforico. D'altra parte sono tutt'altro che rari in chimica inorganica gli esempi di sali acidi che si combinano con altre molecole di acido, e di sali neutri che si uniscono a molecole di sali acidi: così, per citare qualche esempio, per l'acido solforico, oltre un sale $Na_2H_8(SO_4)_5$, si trovano descritti sali di sodio e di potassio corrispondenti ai due tipi $Me'H_3(SO_4)_2$ ed $Me'_3H(SO_4)_2$, e questi ultimi, insieme con i comuni solfati acidi e neutri, potrebbero considerarsi come formanti una serie riferibile all'acido solforico supposto $H_4S_2O_8$; per l'acido selenioso, oltre i biseleniti, sono stati preparati sali $Me'H_3(SeO_3)_2$; e per gli acidi fosforoso e fosforico sono in discreto numero i composti di questo genere di cui si trova fatta menzione nella letteratura: ricorderò di quest'ultimo i sali corrispondenti ai tipi $Me'H_5(PO_4)_2$, $Me'_5H_4(PO_4)_3$, $Me'_7H_5(PO_4)_4$. Di sali acidi perciò possono esisterne di composizione svariata, ma unicamente

[1] Journ. für Prakt. Ch. *45*, 153

[2] Zeit. für Anorg. Ch. *6*, 128.

[3] Band II, 113.

[4] Band II. — II Abteilung, pag. 201.

dalla composizione di essi, senza averne studiato affatto le proprietà, non si può pretendere di dedurre per l'acido una grandezza molecolare corrispondente.

E neppure l'esistenza di sali doppi e la composizione di essi ha maggiore valore dimostrativo, quando si pensi che recentemente il Warschauer [1], in disaccordo con la formola sino allora ammessa per i dimetafosfati di Fleitmann in base alla composizione di numerosi sali doppi, ha potuto invece dimostrare con metodi fisico-chimici che ad essi spetta in modo indubbio la formola doppia, che essi cioè sono tetra-metafosfati.

Ci è sembrato opportuno perciò intraprendere lo studio dell'acido ipofosforico per definirne la grandezza molecolare, servendoci dei metodi che oggi la teoria della dissociazione elettrolitica mette a nostra disposizione. Le ricerche esposte in questa Nota, mentre ci hanno dato occasione di caratterizzare meglio questo grado di ossidazione del fosforo, perchè stabiliscono per esso l'esistenza in soluzione di alcuni complessi con gli acidi molibdico e tungstico, ci portano ad assegnargli in modo indubbio la formola $H_4P_2O_6$.

Parte sperimentale.

Il materiale di studio è stato preparato partendo dal sale acido di sodio ottenuto col metodo indicato da Joly [2], metodo, che, a parer nostro, è quello che dà materiale più facilmente purificabile.

Delle bacchette di fosforo venivano introdotte in becker o in bocce a collo largo; queste erano ripiene di acqua fino a lasciare sporgere per qualche centimetro l'estremità dei bastoncini di fosforo. Un certo numero di becker o bocce così preparate veniva sospeso dentro vasi di terracotta, i quali erano collocati in un ambiente appartato in cantina. A questo modo l'ossidazione del fosforo procede abbastanza rapidamente: l'estremità delle bacchette che sporge verso l'esterno va a poco a poco scomparendo, mentre i prodotti di ossidazione si raccolgono nell'acqua.

Si decantava il liquido acido formatosi, lo si portava quindi all'ebollizione, si saturava a poco a poco con carbonato sodico finchè una goccia non arrossava più il metil-orange, si concentrava, e, facendo raffreddare, si otteneva in bei cristalli l'ipofosfato acido di sodio. Questo veniva ricristallizzato, finchè con nitrato di argento dava un precipitato bianco che restava tale anche dopo ebollizione prolungata.

Dal sale sodico avuto direttamente si preparavano poi il sale neutro seguendo le prescrizioni indicate da Salzer (loc. cit.), e le soluzioni dell'acido libero, precipitandone il sale di piombo, scomponendo questo con idrogeno solforato, e scacciando con l'ebollizione l'idrogeno solforato dal liquido filtrato.

(1) Zeit. für Anorg. Ch. *36*, 137.
(2) Compt. Rend. *101*, 1058.

L'acido ipofosforico è stato dosato o volumetricamente con permanganato e acido solforico alla quasi ebollizone, oppure per pesata, ossidandolo prima a fosforico con permanganato, precipitando l'acido fosforico allo stato di fosfomolibdato e pesandolo sotto forma di pirofosfato di magnesio.

Noi abbiamo voluto definire la grandezza molecolare dell'acido ipofosforico, servendoci della cosidetta regola di valenza di Ostwald e Walden. Come è noto, Ostwald (¹) e Walden (²), basandosi su un ricco materiale sperimentale, hanno stabilito che l'aumento del potere conduttivo equivalente di un elettrolita con il crescere della diluizione è dato da questa relazione:

$$\frac{d\mu}{dv} = n_1 \; n_2 \; C \tag{1}$$

in cui n_1 è la valenza dell'anione, n_2 quella del catione, e C è una costante che si può determinare sperimentalmente.

Per tutti i sali fortemente dissociati, ad una data diluizione in vicinanza del valore limite, l'espressione (1) si può scrivere:

$$\mu \infty - \mu_v = n_1 \, n_2 \, C$$

oppure

$$\varDelta = \lambda_{1024} - \lambda_{32} = n_1 \, n_2 \, C. \tag{2}$$

Ora $n_2 = 1$ per i sali sodici e C in media è uguale a 10; perciò dalla (2) si può ricavare il valore di n_1, cioè il valore della valenza dell'anione:

$$n_1 = \frac{\varDelta}{C}.$$

Per i sali che a diluizioni molto spinte si scompongono in acqua, non è più possibile ricavare la valenza dell'anione dal valore di $\varDelta$; però le determinazioni di conducibilità equivalente ci offrono un mezzo per risolvere la questione anche in simili casi. Quando si sia determinata la conducibilità di un sale a partire dalla soluzione $^{N}/_{32}$ diluendo sempre al doppio fino ad arrivare alla $^{N}/_{1024}$, se si divide la differenza fra i valori di μ di due diluizioni successive per il valore di μ della soluzione più concentrata, si ottengono i cosidetti quozienti di aumento della conducibilità $\frac{\varDelta l}{l}$; moltiplicando

(¹) Zeit. für Physik. Ch. *1*, 75; *2*, 843.
(²) Ibid. *1*, 529; *2*, 49.

questi per 10_2 per avere numeri più comodi, vale per essi una relazione simile alla (1), e cioè si ha:

$$10^2 \frac{\Delta l}{l} = n_1 \, n_2 \; C_1$$

in cui n_1 ed n_2 hanno lo stesso valore di prima, e $C_1 = 3$. Perciò per i sali sodici in cui $n_2 = 1$ si ha pure in questo caso:

$$n_1 = \frac{10^2 \frac{\Delta l}{l}}{C_1}.$$

È possibile adunque stabilire la valenza di un anione col determinarne i valori di conducibilità equivalente del sale sodico tra le diluizioni 32 e 1024, sia che il sale resti inalterato in soluzione, sia che esso sia stabile solo alle concentrazioni più forti, e si scomponga col crescere della diluizione.

Abbiamo misurato perciò dapprima il potere conduttivo di due dei sali di sodio dell'acido iposforico, e cioè del sale acido $NaH\,PO_3$, e del sale neutro $Na_2\,PO_3$.

Le misure sono state eseguite con il metodo solito di Kohlrausch in termostato mantenuto costantemente a 25°; nelle tabelle che seguono v dà la diluizione in litri riferita al grammo equivalente del sale, μ_1 e μ_2 sono i poteri conduttivi equivalenti di due soluzioni preparate con campioni differenti di sale, μ è la media dei due valori, e $10^2 \frac{\Delta l}{l}$ sono i quozienti di aumento di conducibilità di diluizione in diluizione.

$Na\,H\,PO_3$

$v = 10^{-3}\varphi$	μ_1	μ_2	μ	$10^2 \frac{\Delta l}{l}$
32	80.1	80.2	80.2	
64	86.1	85.9	86.5	7.85
128	91.1	91.2	91.2	5.43
256	94.1	94.7	94.4	3.50
512	97.0	96.8	96.9	1.57
1024	98.4	98.6	98.5	1.65

$^1/_2\ Na_2\ Po_3$

$v = 10^{-3}\varphi$	μ_1	μ_2	μ	$10^2 \frac{\Delta l}{l}$
32	86.4	86.2	86.3	
64	97.9	97.7	97.8	13.3
128	109.8	109.3	109.5	11.9
256	117.2	116.8	117.0	6.84
512	123.4	123.2	123.3	4.49
1024	124.0	124.1	124.1	0.64

Come si vede, in nessuno dei due casi si può fare la differenza generale tra i valori di μ_{1024} e μ_{32}, perchè, a giudicare dal modo in cui diminuisce $10^2 \frac{\Delta l}{l}$, i due sali, stabili alle prime diluizioni, si scompongono in seguito a diluizioni maggiori. Però i valori iniziali di $10^2 \frac{\Delta l}{l}$ permettono di assegnare al sale acido la formola $Na_2 H_2 P_2 O_6$ e di ritenerlo in soluzione scisso in $\overset{+}{Na}\overset{+}{Na}$ e $\overset{=}{H_2 P_2 O_6}$, e al sale neutro la formola $Na_4 P_2 O_6$.

I valori di conducibilità del sale neutro, sebbene portino ad assegnare a questo indubbiamente la formola $Na_4 P_2 O_6$, dimostrano che esso si scompone in soluzione. Abbiamo pensato perciò di evitare questa scomposizione legando l'anione $P_2 O_6$ in un complesso, perchè i sali complessi sono in genere più stabili: a questo modo se ci fosse riuscito di affermare l'esistenza di complessi avremmo forse potuto portare un altro contributo in favore della formula doppia, e, nello stesso tempo, avere occasione di meglio caratterizzare questo grado di ossidazione del fosforo.

Si sa infatti che diverse anidridi inorganiche, e specialmente la molibdica e la tungstica, possono unirsi a molti acidi per costituire dei complessi, nei quali la basicità degli acidi semplici si manifesta spesso più nettamente. Così, mentre non si è riuscito finora a preparare i sali alcalini pentabasici dell'acido periodico, Blomstrand (1) e Rosenheim e Liebknecht (2) hanno ottenuto i sali alcalini pentabasici degli acidi molibdo- e tungsto-periodici. Ci sembrò utile perciò avviare le nostre ricerche in questo senso: se fossimo riusciti a caratterizzare dei molibdo- o tungsto-ipofosfati, probabilmente da essi avremmo potuto trarre qualche nuovo argomento in favore della tetrabasicità dell'acido ipofosforico.

D'altra parte questo studio sembrava offrire un certo interesse anche per il fatto che, mentre sono conosciuti sali complessi con $Mo O_3$ e WO_3 (3) per tutti gli altri gradi di ossidazione del fosforo, non se ne conoscono invece per l'acido ipofosforico. Abbiamo fatto perciò qualche tentativo per preparare dei molibdo- e tungsto-ipofosfati; ma, quando si cerca di concentrare i liquidi con cui gli acidi molibdico e tungstico sono contenuti insieme con l'acido ipofosforico o con gli ipofosfati, le soluzioni si colorano intensamente in bleu, ed il cercare di isolare dei composti dai liquidi azzurri che si formano ci avrebbe portato oltre i limiti del presente lavoro. Rinunciammo quindi a proseguire le ricerche in questo senso, e ci contentammo di stabilire con ricerche fisico-chimiche l'esistenza in soluzione di simili complessi.

(1) Zeit. für anorg. Ch. *1*, 92.
(2) Liebig's Ann. *308*, 40.
(3) Gibbs, Am. Journ. *5*, 361; *7*, 392.

Sebbene sia molto complicato lo studio fisico-chimico di questa categoria di composti, i risultati da noi ottenuti ci sembrano abbastanza chiari e noi perciò li esponiamo.

Noi abbiamo eseguito delle misure di conducibilità sopra soluzioni in cui erano contenute, per una molecola di sale neutro, successivamente una, due, tre ed anche quattro molecole di anidride molibdica.

Queste soluzioni venivano preparate sciogliendo nella soluzione di ipofosfato quantità esattamente pesate di $MoO_3 2H_2O$.

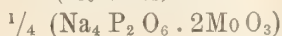
L'acido molibdico diidrato, preparato secondo il metodo del Prof. Rosenheim [1], si scioglie facilmente nella soluzione di ipofosfato tetrasodico; anche l'anidride molibdica ottenuta per arroventamento dell'acido idrato vi si scioglie bene. Le misure che riferiamo perciò sono state eseguite sopra soluzioni preparate con l'acido e con l'anidride. Nelle tabelle μ_1 e μ_2 si riferiscono a due soluzioni differenti, preparate con $MoO_3 . 2H_2O$, μ_3 a soluzioni ottenute con MoO_3, μ è la media.

$^1/_4 (Na_4 P_2 O_6 . MoO_3)$

100 cc. di liquido di partenza contenevano gr. 0,3361 di $Na_4 P_2 O_6 . 10H_2O$, e gr. 0,1406 di $MoO_3 . 2H_2O$ o gr. 0,1223 di MoO_3.

$v = 10^{-3}\varphi$	μ_1	μ_2	μ_3	μ
32	92.4	92.4	92.6	92.5
64	100.1	100.6	99.6	100.1
128	107.8	107.4	108.1	107.8
256	114.3	114.9	115.0	114.7
512	121.8	122.2	122.4	122.1
1024	131.4	130.6	131.8	131.3

$$\Delta(\mu_{1024} - \mu_{32}) = 38.8$$

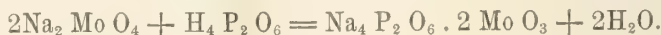
$^1/_4 (Na_4 P_2 O_6 . 2MoO_3)$

100 cc. di liquido di partenza contenevano gr. 0,3361 di $Na_4 P_2 O_6 . 10H_2O$, e gr. 0,2812 di $MoO_3 . 2H_2O$ o gr. 0,2444 di MoO_3.

$v = 10^{-3}\varphi$	μ_1	μ_2	μ_3	μ
32	87.9	88.0	88.2	88.0
64	95.2	95.6	94.8	95.2
128	101.5	102.7	102.4	102.1
256	109.7	109.6	109.7	109.7
512	116.8	117.5	117.3	117.2
1024	129.2	127.2	128.6	128.2

$$\Delta(\mu_{1024} - \mu_{32}) = 40.2$$

[1] Zeit. für anorg. Ch. *37*, 314.

Per provare se anche per altra via si stabiliscono in soluzione equilibri simili, abbiamo preparato soluzioni di quest'ultima composizione unendo in proporzioni esattamente calcolate acido ipofosforico e molibdato sodico. Prima il complesso prendeva origine per addizione di acido molibdico, e si poteva quindi immaginare che l'acido molibdico sottraesse base all'ipofosfato neutro, e che da ipofosfato e molibdato acidi formatisi per condensazione si originasse il sale complesso; ora invece la reazione procede in questo senso:

$$2Na_2MoO_4 + H_4P_2O_6 = Na_4P_2O_6 . 2MoO_3 + 2H_2O.$$

Che nelle soluzioni ottenute a questo modo lo stato di equilibrio sia lo stesso di prima lo dimostrano i numeri seguenti:

$^1/_4\ (Na_4P_2O_6 . 2MoO_3)$

100 cc. di liquido di partenza contenevano gr. 0,1265 di $H_4P_2O_6$ e gr. 0,3818 di $Na_2MoO_4 . 2H_2O$.

$v = 10^{-3}\varphi$	μ_1	μ_2	μ
32	87.4	87.8	87.6
64	94.6	94.9	94.7
128	100.8	101.0	100.9
256	108.7	109.1	108.9
512	117.1	117.7	117.3
1024	128.5	128.6	128.5

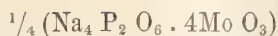
$$\Delta(\mu_{1024} - \mu_{32}) = 40.9$$

Procedendo oltre nell' aggiunta dell' acido molibdico alla soluzione del sale neutro, il liquido si colora lievissimamente in azzurrognuolo in misura appena percettibile. Quando lo si aggiunge nel rapporto di 4 molecole di acido per una di sale, la colorazione azzurrognola è già ben distinguibile, e perciò si rinunciò ad eseguire misure sopra soluzioni che contenessero quantità maggiori di MoO_3. Ecco i valori ottenuti per i miscugli con 3 e con 4 molecole di MoO_3.

$^1/_4\ (Na_4P_2O_6 . 3MoO_3)$

100 cc. di liquido di partenza contenevano gr. 0,3361 di $Na_4P_2O_6 , 10H_2O$ e gr. 0,4218 di $MoO_3 . 2H_2O$.

$v = 10^{-3}\varphi$	μ_1	μ_2	μ
32	84.5	84.5	84.5
64	90.7	90.6	90.7
128	99.9	99.5	99.7
256	107.3	108.0	107.4
512	116.3	116.4	116.4
1024	133.6	132.5	133.1

$^1/_4\,(Na_4\,P_2\,O_6\,.\,4Mo\,O_3)$

100 cc. di liquido di partenza contenevano gr. 0,3361 di sale neutro e gr. 0,5624 di $Mo\,O_3\,,\,2H_2O$.

$v = 10^{-3}\varphi$	μ_1	μ_2	μ
32	79.1	78.9	79.0
64	86.2	86.1	86.2
128	95.0	95.1	95.1
256	102.3	102.5	102.4
512	113.5	114.5	114.0
1024	137.7	138.3	138.0

Questi valori dimostrano che l'acido molibdico continua a condensarsi alle concentrazioni più forti; ma i complessi che si formano sono meno stabili e si scompongono col crescere della diluizione.

Patologia vegetale. — *Esperienze intorno alla malattia del frumento dovuta all' Ustilago carbo.* Nota del prof. NAZARENO STRAMPELLI, presentata dal Socio G. CUBONI.

L'avere ripetutamente constatato come, benchè il seme di frumento sia stato accuratamente medicato tanto con il classico metodo della immersione di esso in soluzione di solfato di rame e successivamente spolverato con calce sfiorita, quanto con altri metodi ancor più energici (non escluso quello del sublimato), si abbiano con frequenza spighe carbonchiose anche in terreni da più anni non concimati con stallatico, fece in me nascere il dubbio sull'efficacia della medicatura delle sementi per prevenire gli attacchi dell' *Ustilago carbo.* Ed avendo conoscenza della nuova teoria dell'Erikson, per la quale il germe della *ruggine* si annidererebbe direttamente entro il seme dei cereali, pensai se non fosse il caso di estendere tale teoria anche al carbone. Da tali considerazioni fui indotto ad intraprendere delle esperienze in proposito, e nell'anno decorso (1905) agli ultimi del maggio, con astucci di carta pergamena e chiusi in alto ed in basso con cotone cardato, ricoprii quattro spighe di frumento appartenenti alla medesima pianta e non ancora usciti dal loro invoglio, e le mantenni così protette da qualsiasi infezione di spore, portate dal vento, sino alla completa maturazione delle cariossidi.

Ma mentre la spiga n. 1 volli lasciarla immune da qualunque infezione, sulla n. 2, al momento in cui era prossima la fecondazione, portai spore di carbone lasciandole cadere sullo stimma di ciascun fiore, e delle altre due spighe (nn. 3 e 4) mi servii per altro studio intorno al quale riferirò ad esperienza compiuta.

Raccolsi le cariossidi mature e le conservai separatamente per ciascuna spiga, attendendo l'epoca della semina.

Ai primi di agosto, nella Rivista di Patologia Vegetale, anno 1°, n. 3 (3 agosto 1905) diretta dal ch. sig. prof. Luigi Montemartini, ebbi la fortuna di poter leggere una brevissima recensione di un lavoro dell'Hecke intorno al modo con cui ha luogo l' infezione dei cereali per mezzo di spore di carbone trasportate dal vento sui fiori e sugli stimmi ancora giovani, ed al come il micelio passi nei giovani ovari e si annidi nei semi. Ciò evidentemente venne a confermare in me la giustezza della mia supposizione e crebbe il desiderio di vedere l'esito dell'esperienza intrapresa.

A novembre, riempiti di terra sei vasi, li sterilizzai a forno, ponendoveli subito dopo estratto il pane per cinque giorni di seguito, introducendoveli poi nel sesto giorno quando il forno aveva raggiunta la temperatura necessaria alla cottura del pane (gradi 300 circa) e lasciandoveli sino al raffreddamento del forno stesso. I vasi prima di esserne estratti furono ricoperti con cotone sterilizzato, e quando furono raffreddati completamente, fu eseguita la semina, ponendo le granella della spiga n. 1 (protetta da qualsiasi infezione) nel vaso A, quelle della spiga n. 2 (infettata con spore di carbone) nei vasi C ed E e le altre rispettivamente nei vasi B, D, F.

Tutte le cariossidi, prima di esser seminate, furono immerse per alcuni secondi in soluzione di sublimato al 2 ‰ e quindi risciacquate ripetutamente con acqua distillata. Si innaffiò con acqua precedentemente bollita, e tutti i vasi furono posti ciascuno sotto altrettante campane di vetro e tela espressamente costruite.

Queste campane, alte m. 1,60, superiormente chiuse da vetro fissato con mastice, hanno forma di prisma ottagonale, delle cui facce, alternativamente, 4 sono munite di vetro e 4 di tele finissime e poste doppie con distanza di cm. 3 fra la esterna e l'interna. I vetri per dar passaggio alla luce, le tele per dar passaggio all'aria, che così filtrata due volte prima di arrivare all'interno indubbiamente non può trascinare spore.

Tutte le successive innaffiature vennero fatte con acqua di fonte presa alla cannella e stiepidita con acqua bollente, ed a mezzo di un apposito imbutino a collo lungo e ripiegato, che veniva introdotto per un foro praticato nelle assi delle campane e costantemente mantenuto chiuso con batuffolo di cotone. Anche a mezzo di detto imbutino si fecero le necessarie somministrazioni di opportune soluzioni nutritive.

Le piante di frumento al disotto di queste campane, si sono sviluppate più sollecitamente che quelle all'aria libera e già, sin da ora (12 maggio 1906) hanno tutte emesso la loro spiga.

Di queste spighe, quelle dei vasi C, ed E, ove furono seminate le cariossidi della spiga n. 2 infettata con spore di carbone, sono tutte carbonchiose, mentre le altre sono perfettamente immuni.

Questa mia semplice esperienza conferma quanto è detto dagli studî di Hecke e porta alla conclusione che per prevenire il *carbone*, oltre alle solite medicature, debba valere anche l'oculata scelta di varietà che oppongono resistenza alla possibile infezione degli ovari per spore trasportate dal vento. Per altre mie osservazioni, ritengo poi che tale resistenza possa esser favorita dalla pubescenza delle glume e dal poco restare aperte delle glume stesse prima che sia completata la maturazione delle cariossidi.

Fisiologia. — *Effetti delle iniezioni di succo d'ipofisi sull'accrescimento somatico* [1]. Nota del dott. Ugo Cerletti [2], presentata dal Socio L. Luciani.

I diagrammi della Nota precedente sono di per sè abbastanza dimostrativi perchè abbiano bisogno d'ulteriore commento. Il ritardo, sia dell'accrescimento in peso, sia dello sviluppo scheletrico negli animali sottoposti al trattamento ipofisario è un fatto assolutamente costante e che si manifesta pochi giorni dopo l'inizio del trattamento stesso. Se l'animale di controllo, al principio dell'esperimento, pesava qualche poco più dell'animale da sottoporsi al trattamento, la differenza iniziale del peso, va rapidamente aumentando e, raggiunto un certo limite, su questo si conserva più o meno del costante per parecchi mesi. Se invece l'animale di controllo, all'inizio dell'esperimento, pesava meno del compagno destinato al trattamento, entro due a tre settimane, a seconda della differenza iniziale, il primo raggiunge il peso del secondo, quindi lo sorpassa, conservandosi poi a lungo relativamente costante la differenza raggiunta. Questo andamento dei tracciati del peso, chiaramente delineato nei diagrammi delle cavie e dei conigli, si fa più che mai evidente nel diagramma relativo ai cani; dal quale si rileva che il peso del cane di controllo, in pochi giorni raggiungeva e sorpassava il peso di tutti i compagni, distanziandolo, in soli due mesi, di quasi 3 kg. sopra un peso totale di kg. 8.700. Da notarsi il fatto che il cane E, in cui da 28 giorni si sono sospese le iniezioni, presenta già un notevole aumento di peso in confronto con i compagni.

Ho ragione di credere che, parallelamente al ritardo nello sviluppo somatico generale, decorra il ritardo dell'accrescimento scheletrico; anzi, dai primi dati che ho potuto raccogliere, questo fatto sembra sottoposto ad una norma anche più uniforme di quella che regge il progredire del peso del corpo. Così, mentre ad es. nel diagramma relativo al peso dei cani si nota che il tracciato del cane F, sottoposto al trattamento ipofisario, si allontana dai

[1] Dal Laboratorio di Anatomia patologica della R. Clinica psichiatrica di Roma, diretta dal prof. A. Tamburini.

[2] V. pag. 142.

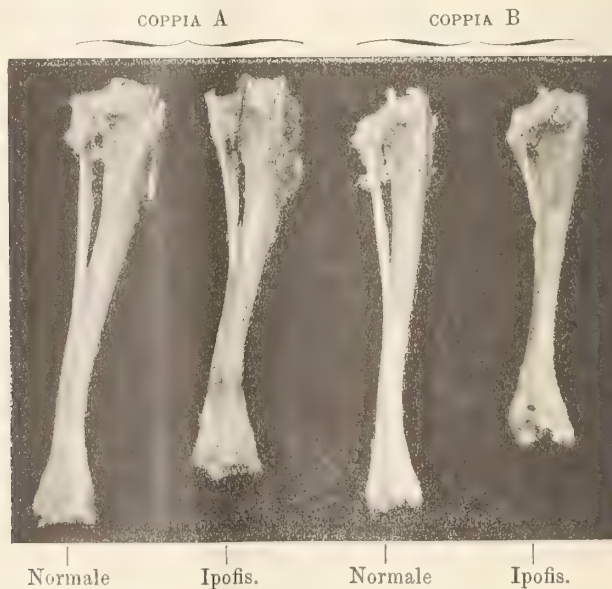
tracciati dei compagni per avvicinarsi a quello del cane controllo, già dopo un mese di trattamento, l'occhio poteva facilmente valutare una spiccata differenza tra la statura del cane di controllo e quella dei suoi compagni, nessuno eccettuato, e, dopo 78 giorni, la differenza delle stature apparisce manifestissima, lo che risulta dal diagramma 8, nel quale il tracciato che rappresenta la lunghezza della gamba del cane di controllo, rapidamente si distacca dagli altri tracciati, e, in due mesi, raggiunge la ragguardevole differenza di quasi 20 mm.

Questi fatti, così evidenti nel vivo, risultano ancor più manifesti all'esame delle ossa spogliate delle parti molli, condizione questa, che permette di rilevare nuove e importanti particolarità del processo.

In tutti gli animali che, per cause accidentali, sono morti nel corso dello esperimento e in quelli che ho sacrificato a varia distanza di tempo, le ossa presentano costantemente le caratteristiche che mi accingo a descrivere, più o meno accentuate, a seconda del numero delle iniezioni subìte dall'animale e della durata dell'esperimento.

Presento qui la riproduzione della fotografia delle ossa della gamba posteriore di due coppie di conigli: A e B, delle quali si troveranno i tracciati del peso, rispettivamente nei diagrammi n. 5 e n. 4. Rammento che, nella coppia A, il coniglio sottoposto al trattamento ha subìto un innesto, 6 iniezioni sottocutanee e 14 iniezioni endoperitoneali, durante 123 giorni d'esperimento. Nella coppia B, il coniglio trattato non ha ricevuto che 5 iniezioni sottocutanee e 7 iniezioni endoperitoneali, durante 60 giorni.

COPPIA A — COPPIA B

Normale — Ipofis. — Normale — Ipofis.

Anche dalla semplice fotografia si può rilevare che, nei conigli sottoposti a trattamento ipofisario, la tibia è notevolmente più corta della tibia

dell'animale di controllo; invece le epifisi sono molto più grosse di quelle dell'osso normale, specialmente se osservate di fronte. Il corpo della diafisi, se, in cifra assoluta, presenta un diametro uguale a quello della tibia normale, relativamente alla lunghezza dell'osso presenta indubbiamente un diametro aumentato. Ecco alcune misure di queste ossa, determinate mediante un calibro molto sensibile.

	Coppia A		Coppia B	
	Normale	Ipofis.	Normale	Ipofis.
Lunghezza della tibia . . . . . . Mm.	90 5	80,7	84,5	72,5
Epifisi sup. diametro frontale . . . . »	16,7	17,3	15,0	16,5
Epifisi inferiore » » . . . . »	13,5	14,2	12,6	14,0
Corpo della diafisi, diametro minimo . »	7,0	7,0	5,3	5,3

Questi i fatti, che, per la costanza con cui si verificano, ho creduto meritassero senz'altro di formare argomento di questa Nota. In quanto alla loro interpretazione, io credo che nessuna se ne possa avanzare se non dopo aver risoluto una serie di problemi che spuntano numerosi lungo il cammino di questa, come di ogni altra ricerca. Mi limiterò ad accennare soltanto ai più importanti.

Innanzi tutto bisognerà accertarsi se il trattamento al quale sono stati sottoposti i miei animali non abbia arrecato alterazioni nei varî organi del corpo, in particolare nelle diverse glandole a secrezione interna, tali da far supporre un'alterazione nei processi organici di per sè sufficiente a giustificare il ritardo nell'accrescimento somatico. I primi esami microscopici degli organi tratti dagli animali fin qui sacrificati, darebbero risultati negativi, ma il loro numero è ancor troppo esiguo per autorizzare una qualsiasi conclusione [1]. Nelle ipofisi degli animali sottoposti al trattamento ipofisario sembra si verifichi un aumento delle cellule cromofile (eosinofile).

In secondo luogo, s'impone la questione se una emulsione di un altro tessuto, iniettata nelle stesse condizioni, non possa determinare gli stessi fenomeni. Mentre aspetto la risposta sperimentale alla questione, potrei tut-

[1] Come corollario a queste ricerche bisognerebbe determinare se veramente e per quale processo le iniezioni endoperitoneali diano una più pronta reazione con i fenomeni distrofici. Nei diagrammi nn. 2 e 5, come in altri non pubblicati, si nota che, finchè l'animale viene sottoposto agl'innesti e alle iniezioni sottocutanee, i due tracciati del peso procedono solo lievemente divergenti, mentre, non appena iniziato il trattamento per iniezioni endoperitoneali, il peso dell'animale decade rapidamente. Trattasi qui soltanto di un più rapido e completo assorbimento delle sostanze iniettate, ovvero vi partecipa e in quanto il nocumento che indubbiamente risente la membrana peritoneale per la presenza della sostanza iniettata? Non rilevo l'analogo fatto che apparisce anche nelle curve 1, 3, 6, perchè la contemporanea diminuzione del peso dell'animale di controllo fa sospettare che, in questi casi, il fenomeno fosse alla dipendenza di qualche causa esterna che avrebbe agito su ambedue gli animali, quantunque in diversa misura.

tavia riferirmi ai dati che mi fornisce il cane D, sottoposto alle iniezioni d'emulsione di tiroide d'agnello. A me sembra però, che questo esperimento non sarà utilizzabile con frutto se non quando verrà eseguita l'autopsia dell'animale. Infatti lo scarso peso dell'animale era facilmente prevedibile per i noti effetti dell'opoterapia tiroidea. Vi ha bensì anche il ritardo nello sviluppo scheletrico, ma converrà avere sott'occhio le ossa denudate dalle parti molli per giudicare esattamente dell'entità di questo ritardo e procedere ad un confronto macro- e microscopico con le ossa dei cani diversamente trattati.

All'illustre prof. Tamburini mi è grato esprimere qui la mia riconoscenza per l'interessamento ch'egli ha sempre prestato a queste ricerche e per i mezzi che ha messo a mia disposizione acciocchè io potessi portarle a termine.

V. C.

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª Transunti.
2ª Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — Transunti. Vol. I-VIII. (1876-84).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — Rendiconti Vol. I-VII. (1884-91).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — Rendiconti *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XV. (1892-1906). Fasc. 3°. 2° sem.
Rendiconti *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIV. (1892-1906). Fasc. 1°-2°.
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VI. Fasc. 1°-6°.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII. Fasc. 1°.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

Ermanno Loescher & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze.*

Ulrico Hoepli. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 5 agosto 1906.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Pubblicazione bimensile. *Roma 19 agosto 1906.* N. 4.

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XV.° — Fascicolo 4°

2° Semestre.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 19 *agosto* 1906.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 8 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei: qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messa a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 19 agosto 1906.

Matematica. — *Le superficie, più volte irregolari, di 5° ordine con punti tripli.* Nota di M. De Franchis, presentata dal Corrispondente G. Castelnuovo.

La ricerca delle superficie di 5° ordine, aventi l'irregolarità $p_g - p_a > 1$, è stata fatta dal sig. Berry [1], con metodo trascendente. Il procedimento geometrico, nel caso che si ammetta la presenza di punti tripli [2], ha tali vantaggi di semplicità, che non stimo inopportuno darne un cenno. In complesso, io proietto la superficie sopra un piano, da uno dei punti tripli: vengo così a trarre vantaggio da un mio risultato relativo ai piani doppi con integrali di Picard [3].

Il metodo si presta utilmente anche alla ricerca di altre superficie irregolari rappresentabili su piani doppi, ma non sempre colla stessa semplicità, intervenendo come fattori di complicazione le possibili componenti multiple che occorre staccare dalla curva di diramazione. Perciò io non ho potuto compiere la determinazione delle superficie di 5° ordine con punti tripli aventi

[1] Berry, *On certain Quintic Surfaces which admit of Integrals of the First Kind of Total Differentials* (Cambridge Philosophical Transactions, t. XIV, parte 2ª, pp. 250-296), vedansi le pagine 271-282.

[2] Secondo l'analisi fatta dal sig. Berry, non esistono, del resto, superficie non rigate di 5° ordine con $p_g - p_a > 1$ e prive di punti tripli.

[3] *I piani doppi dotati di due o più differenziali totali di 1ª specie* (Rend. R. Acc. dei Lincei, 1904); *Sugl'integrali di Picard relativi ad una superficie doppia* (Rend. del Circ. Matem. di Palermo, 1905). Credo oramai superfluo citare i notissimi lavori di Severi, Enriques, Picard e Castelnuovo, relativi ai nessi tra l'irregolarità e gl'integrali di Picard.

l'irregolarità 1, delle quali si conoscono, grazie a due Memorie del sig. Berry, quelle dotate di curve multiple (¹).

1. Mediante proiezione da uno, O, dei punti tripli, una superficie di 5° ordine con punti tripli può rappresentarsi sopra un piano doppio τ. Se la superficie è irregolare, essa possiede necessariamente un fascio $|C|$ ellittico od iperellittico di curve: il genere del fascio è eguale all'irregolarità della superficie, e le curve del fascio hanno come immagini (semplici) sul piano doppio le curve di un fascio $|T|$, ad ognuna delle quali corrispondono due curve del fascio $|C|$. La curva di diramazione del piano doppio si compone allora, se π è il genere del fascio $|C|$, di $2\pi+2$ curve del fascio $|T|$, spoglie delle loro componenti multiple, contate il massimo numero pari possibile di volte (²). Il numero π non può superare 3, appunto perchè le sezioni piane per O sono, al massimo, di genere 3.

Sia anzitutto 3 il genere del fascio $|C|$. Le sezioni piane per O sono allora curve di genere 3, incontrate in *un* punto variabile dalle curve C: queste sono adunque curve piane e possono essere o rette o coniche. È nota già l'inesistenza di rigate di 5° ordine e di genere 3, che non siano coni (³); resta dunque da considerare il caso che le C siano coniche, necessariamente passanti per il punto O. I loro piani formano allora fascio attorno ad un asse OH, passante per O ed appartenente alla superficie; ogni piano per OH seca la superficie F lungo OH e due coniche del fascio $|C|$. Il cono tangente in O alla superficie, il quale cono è luogo delle tangenti in O a queste coniche, se è irreducibile, è, al massimo, di genere 1 ed in corrispondenza birazionale (come serie ∞^1 delle sue generatrici) colla serie ∞^1 di curve C, che è di genere 3, ciò che è assurdo. Da questa considerazione e dalle analoghe che si posson ripetere in tutti i possibili casi di spezzamento del cono tangente in O, segue che le coppie di coniche, secate sulla superficie F da piani per O, si toccano in O. Se ivi hanno la tangente comune (generica) distinta dalla OH, nell'intorno del punto O la superficie F possiede una retta doppia infinitesima, ciò che è in disaccordo col fatto che le sezioni piane per O sono di genere 3. Se poi le due coniche toccano sempre in O la retta OH, e quindi il cono tangente in O alla superficie si spezza in 3 piani passanti per OH, assunto nello spazio un sistema di coordinate cartesiane coll'asse z coincidente con OH e col punto O all'infinito, l'equazione della superficie dev'essere della forma

$$z^2\psi_3 + 2z(\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3+\varphi_4) + (\lambda_1+\lambda_2+\lambda_3+\lambda_4+\lambda_5) = 0\,,$$

(¹) Vedasi la Memoria citata e l'altra (Mem. II) dello stesso titolo (Cambridge Phil. Trans., t. XX).

(²) Vedansi le mie due Note citate.

(³) Vedasi, ad es., Schwarz: *Ueber die geradlinigen Flächen fünften Grades* (Giornale di Crelle, t. 67, 1866).

ove le ψ, φ, λ sono forme binarie in x, y, di grado eguale all'indice. Proiettando da O la superficie sul piano xy, la curva di diramazione del piano doppio ottenuto dovrebbe decomporsi in otto rette *distinte* passanti per l'origine, cioè, denotando con Ω_8 una forma d'ottavo grado, dovrebbe aversi:

$$(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4)^2 - \psi_3(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \lambda_4 + \lambda_5) = \Omega_8 ,$$

ove, si badi, $\psi_3 \neq 0$. Da questa relazione ricavasi:

$$\varphi_1 = 0 , \varphi_2^2 = \psi_3 \lambda_1 , 2\varphi_2 \varphi_3 = \psi_3 \lambda_2 , 2\varphi_3 \varphi_4 = \psi_3 \lambda_4 , \varphi_3^2 + 2\varphi_2 \varphi_4 = \psi_3 \lambda_3 ,$$
$$\varphi_4^2 - \psi_3 \lambda_5 = \Omega_8 .$$

Si badi che non è $\lambda_1 = 0$, altrimenti la retta OH non sarebbe semplice. Dalle relazioni precedenti ricavasi (essendo φ_2^2 un quadrato) allora:

$$\psi_3 = \lambda_1 \omega_1^2 , \quad \varphi_2 = \omega_1 \lambda_1 ,$$

ove ω_1 è una forma, non nulla, di 1° grado, in x, y. Poi $\varphi_3 = \frac{1}{2} \omega_1 \lambda_2$, $\lambda_2 \varphi_4 = \omega_1 \lambda_1 \lambda_4$. Ora si badi che non può essere φ_4 divisibile per ω_1, altrimenti Ω_8 conterrebbe il fattore multiplo ω_1^2. Allora sarà $\lambda_2 = \omega_1 \xi_1$, ove ξ_1 è una forma lineare, eventualmente nulla. La relazione $\varphi_3^2 + 2\varphi_2 \varphi_4 = \psi_3 \lambda_3$, tenendo presente che φ_3^2 è divisibile per ω_1^2 e ψ_3 pure, porta la conseguenza che $\varphi_2 \varphi_4$ è divisibile per ω_1^2 e, poichè il φ_4 non contiene a fattore ω_1, dev'essere φ_2 divisibile per ω_1^2. Dall'essere $\varphi_2 = \omega_1 \lambda_1$, ricavasi adunque $\lambda_1 = a\omega_1$, ove a è una costante diversa da zero. La relazione $2\varphi_3 \varphi_4 = \psi_3 \lambda_4$, cioè $\omega_1^2 \xi_1 \varphi_4 = a\omega_1^3 \lambda_4$, porta subito la conseguenza $\xi_1 = b\omega_1$, con b costante. Nella relazione:

$$\varphi_3^2 + 2\varphi_2 \varphi_4 = \psi_3 \lambda_3 ,$$

non essendo φ_4 divisibile per ω_1, per la ragione già detta, sarebbero i termini φ_3^2 e $\psi_3 \lambda_3$ divisibili per ω_1^3, ma il termine $2\varphi_2 \varphi_4$ solo per ω_1^2, e ciò è assurdo. Dunque *non esistono superficie di* 5° *ordine, non coni, dotate di punti di tripli ed aventi l'irregolarità* 3 [1].

2. Vediamo ora quali superficie di 5° ordine con punti tripli abbiano l'irregolarità 2. In tal caso, il fascio $|C|$ è di genere 2 e le sezioni piane per uno, O, dei punti tripli sono o di genere 3 o di genere 2.

Nel primo caso, le curve C del fascio devono necessariamente incontrare i piani per O in 2 punti variabili, sicchè i coni che le proiettano da O sono quadrici [2]. La curva di diramazione del piano doppio π, su cui la superficie vien proiettata da O, sarebbe dunque spezzata in 6 coniche d'uno stesso fascio irreducibile, spoglie, al massimo, dell'unica retta doppia che un tal fascio può possedere, e dovrebbe, nello stesso tempo, essere di 8° ordine, ciò che è impossibile.

[1] Berry, loc. cit. (Mem. I).

[2] Le curve C sono 2 a 2 coniugate nell'involuzione determinata su F dalle rette per O, quindi vengono unisecate dalle generatrici dei coni che le proiettano da O.

Sia dunque 2 il genere delle sezioni piane. Le curve C del fascio secano i piani per O in un sol punto variabile, quindi sono curve piane. Se sono rette, la superficie è una rigata di 5° ordine di genere 2. Escluso questo caso ovvio, resta da considerare il caso in cui le curve C siano coniche passanti per O. I loro piani formano allora fascio attorno ad una retta OH della superficie: ogni piano per OH seca sulla superficie una coppia di tali coniche. Il cono tangente in O si spezza necessariamente in 3 piani o passanti tutti per OH o tali che uno passi per OH e gli altri due coincidano. In quest'ultimo caso, poichè la retta OH è una linea *eccezionale* della superficie ed il fascio di coniche ha il genere 2, le coniche C incontrano la OH, oltre che in O, in un punto *fisso* H distinto da O: due coniche C complanari si toccano in O ed in H. Questi sono due punti tripli aventi nei loro intorni una retta doppia infinitesima, Scelto un sistema di assi cartesiani, prendendo OH come asse delle z, il punto O come punto all'infinito di questo asse, il punto H come origine, il piano all'infinito come doppiamente tangente in O, il piano $z=0$ come doppiamente tangente in H, l'equazione della superficie diviene:

$$z^2\psi_1+2z\psi_3+\psi_5=0\,,$$

ove ψ_1, ψ_3 e ψ_5 sono forme binarie i x, y, dei gradi 1, 3, 5 e la forma $\psi_3^2-\psi_1\psi_5$ è priva di fattori multipli.

Questa superficie, che coincide colla XVII ottenuta dal sig. Berry, appartiene, insieme alla superficie di 4° ordine con due tacnodi (avente l'irregolarità 1) alla classe di superficie d'ordine $p+3$, dotate d'un fascio iperellittico di genere p di coniche, possedenti una retta $(p-1)$ — *pla* e su questa due punti $(p+1)$ — *pli*, nel cui intorno è una retta doppia infinitesima. La loro equazione è appunto riducibile al tipo:

$$z^2\psi_{p-1}+2z\psi_{p+1}+\psi_{p+3}=0\,,$$

ove le ψ son forme binarie in x, y, di grado eguale all'indice.

Resta a considerare il caso in cui i piani tangenti in O alla superficie passano tutti e tre per OH, cioè il caso in cui le coniche C toccano in O la retta OH. Prendendo al solito il sistema di assi (OH come asse delle z ed O all'infinito), l'equazione della superficie sarà del tipo:

$$z^2\psi_3+2z(\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3+\varphi_4)+(\lambda_1+\lambda_2+\lambda_3+\lambda_4+\lambda_5)=0\,,$$

ove le ψ, φ, λ son forme binarie in x, y, di grado eguale all'indice e $\psi_3\neq 0$. Denotando con Ω_6 una forma di sesto grado *priva di fattori multipli* e con ω_1 una forma lineare (in x, y), dev'essere, per le ipotesi fatte

$$(\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3+\varphi_4)^2-\psi_3(\lambda_1+\lambda_2+\lambda_3+\lambda_4+\lambda_5)=\Omega_6$$

oppure

$$(\varphi_1+\varphi_2+\varphi_3+\varphi_4)^2-\psi_3(\lambda_1+\lambda_2+\lambda_3+\lambda_4+\lambda_5)=\omega_1^2\Omega_6\,,$$

ed, in ogni caso, non deve essere $\varphi_1 = \lambda_1 = 0$, perchè OH è retta *semplice* della superficie.

Nel 1° caso, devono esser soddisfatte le relazioni:

$$\varphi_1 = 0\,,\ \varphi_2^2 = \psi_3 \lambda_1\,,\ 2\varphi_2 \varphi_3 = \psi_3 \lambda_2\,,\ \varphi_3^2 + 2\varphi_2 \varphi_4 - \psi_3 \lambda_3 = \Omega_6\,,$$
$$2\varphi_3 \varphi_4 = \psi_3 \lambda_4\,,\ \varphi_4^2 = \psi_3 \lambda_5\,.$$

Si badi che $\lambda_1 \neq 0$, $\psi_3 \neq 0$. Denotando con ξ_1 una forma lineare, sarà allora: $\psi_3 = \xi_1^2 \lambda_1$, $\varphi_2 = \xi_1 \lambda_1$, $\varphi_3 = \frac{1}{2} \xi_1 \lambda_2$ e φ_4 risulterà divisibile per ξ_1 ($\varphi_4^2 = \psi_3 \lambda_5$), donde Ω_6, cioè $\varphi_3^2 + 2\varphi_2 \varphi_4 - \psi_3 \lambda_3$, conterrà, contro l'ipotesi, il fattore multiplo ξ_1^2.

Nel 2° caso, si ha:

$$\varphi_1 = 0\,,\ \varphi_2^2 = \psi_3 \lambda_1\,,\ 2\varphi_2 \varphi_3 = \psi_3 \lambda_2\,,\ \varphi_3^2 + 2\varphi_2 \varphi_4 = \psi_3 \lambda_3\,,$$
$$2\varphi_3 \varphi_4 = \psi_3 \lambda_4\,,\ \varphi_4^2 - \psi_3 \lambda_5 = \omega_1^2 \Omega_6\,,$$

e quindi

$$\varphi_2 = \xi_1 \lambda_1\,,\ \psi_3 = \xi_1^2 \lambda_1\,,\ \varphi_3 = \tfrac{1}{2} \xi_1 \lambda_2\,.$$

Dico che φ_4 contiene il fattore ξ_1. Difatti, se non lo contenesse, dalla relazione $\varphi_3^2 + 2\varphi_2 \varphi_4 = \psi_3 \lambda_3$, verrebbe φ_2 divisibile per ξ_1^2 e quindi $\lambda_1 = a\xi_1$ (a costante diversa da zero). Badando alla relazione $2\varphi_3 \varphi_4 = \psi_3 \lambda_4$, cioè $\xi_1 \lambda_2 \varphi_4 = a\xi_1^3 \lambda_4$, si ricava $\lambda_2 = b\xi_1^2$. Nella relazione $\varphi_3^2 + 2\varphi_2 \varphi_4 = \psi_3 \lambda_3$ sarebbero allora φ_3^2 e $\psi_3 \lambda_3$ divisibili per ξ_1^3, ma $2\varphi_2 \varphi_4$ solo per ξ_1^2, e ciò è assurdo. Dunque φ_4 contiene il fattore ξ_1, ma allora $\Omega_6 \omega_1^2$ è divisibile per ξ_1^2 e, poichè Ω_6 non contiene fattori multipli, $\xi_1 = \omega_1$ [1]. Poniamo adunque $\varphi_4 = \omega_1 \eta_3$, ove η_3 è una forma cubica. L'equazione della superficie piglia allora la forma:

$$z^2 \omega_1^2 \lambda_1 + 2z\omega_1 (\lambda_1 + \tfrac{1}{2} \lambda_2 + \eta_3) + (\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \lambda_4 + \lambda_5) = 0\,,$$

ove

$$(\lambda_1 + \tfrac{1}{2} \lambda_2 + \eta_3)^2 - \lambda_1 (\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \lambda_4 + \lambda_5) = \Omega_6\,.$$

Da questa ricavansi le relazioni:

$$\tfrac{1}{4} \lambda_2^2 + 2\lambda_1 \eta_3 = \lambda_1 \lambda_3 \quad,\quad \lambda_2 \eta_3 = \lambda_1 \lambda_4\,,$$

donde λ_2 è divisibile per λ_1. Porremo dunque $\lambda_2 = 2\lambda_1 \eta_1$, ove η_1 è una forma lineare. Quindi $\lambda_3 = \lambda_1 \eta_1^2 + 2\eta_3$ e $\lambda_4 = 2\eta_1 \eta_3$. Insomma, l'equazione della superficie è:

$$z^2 \omega_1^2 \lambda_1 + 2z\omega_1 (\lambda_1 + \lambda_1 \eta_1 + \eta_3) +$$
$$+ (\lambda_1 + 2\lambda_1 \eta_1 + \lambda_1 \eta_1^2 + 2\eta_3 + 2\eta_1 \eta_3 + \lambda_5) = 0\,,$$

ove $\eta_3^2 - \lambda_1 \lambda_5$ (cioè Ω_6) è privo di fattori multipli.

[1] Incorporiamo in ω_1 il fattore di proporzionalità.

I piani per l'asse z vi secano coppie di coniche tangenti a quest'asse nel suo punto all'infinito e che si toccano ivi con contatto quadripunto. Il punto singolare O (punto all'infinito dell'asse delle z) è un punto triplo oscnodale. Questa superficie, che è la XVI del sig. Berry, è un caso limite di quella precedentemente trovata.

Le superficie di 5° ordine, aventi una irregolarità maggiore di uno e punti tripli, sono dunque coni o hanno l'irregolarità 2 e sono birazionalmente identiche a coni di genere 2. In questo caso sono o rigate, o dotate d'un fascio, di genere 2, di coniche. Queste ultime superficie sono quelle con due punti tripli distinti aventi nel loro intorno una retta doppia infinitesima, o quelle con un punto triplo, avente nel suo intorno una retta doppia infinitesima contenente un punto triplo oscnodale.

Fisica. — *Alcuni risultati ottenuti col tubo di Braun* (¹). Nota di F. Piola, presentata dal Corrispondente A. Sella.

In una Nota precedente (²) ho descritto un metodo per lo studio delle variazioni che subisce la magnetizzazione quando la sostanza, che percorre un dato ciclo magnetico simmetrico, sia assoggettata a campi oscillatorî molto rapidi, quali sono quelli ottenuti colle scariche dei condensatori.

La parte nuova del metodo consisteva nel modo di eccitare le oscillazioni ed in quello di modificare la fase del loro inizio rispetto a quella del campo ciclico.

Nella fig. 1 della precedente Nota è rappresentato il tubo di Braun cogli avvolgimenti e rocchetti impiegati, sia pel campo *primitivo* che per quello *sovrapposto*. Nella fig. 1 seguente è data la disposizione schematica dei circuiti e degli apparecchi varî, col tubo di Braun rappresentato in V.

Si ha:

a) $AB_1C_1C'_1B'_1DEA'$ = circuito 1°, ossia oscillante lentamente ed alimentato direttamente dalla conduttura cittadina a 50 volta e 42 periodi per 1″. Esso comprende:

il rocchetto $C_1 C'_1$ producente, nella macchia fluorescente, spostamenti proporzionali al campo magnetizzante,

i due avvolgimenti interni dell'anello, costituiti ciascuno da 180 spire distribuite in 2 strati,

un rocchetto a reazione con resistenza liquida in serie.

(¹) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisica del R. Istituto tecnico di Roma.
(²) Rend. Acc. dei Lincei, vol. XV, 2° sem. 1906, pag. 18.

b) AMNA′ = circuito del primario del Ruhmkorff alimentato direttamente dalla conduttura cittadina e con resistenza liquida in serie.

c) PUFGTRSQ = circuito del secondario del Ruhmkorff con condensatore in serie e spinterometro a 3 scintille.

d) $FB_2C_2C_2'B_2'HKG$ = circuito 2°, ossia oscillante rapidamente sotto le eccitazioni prodotte dalle scariche fra F e G del condensatore H K. Esso

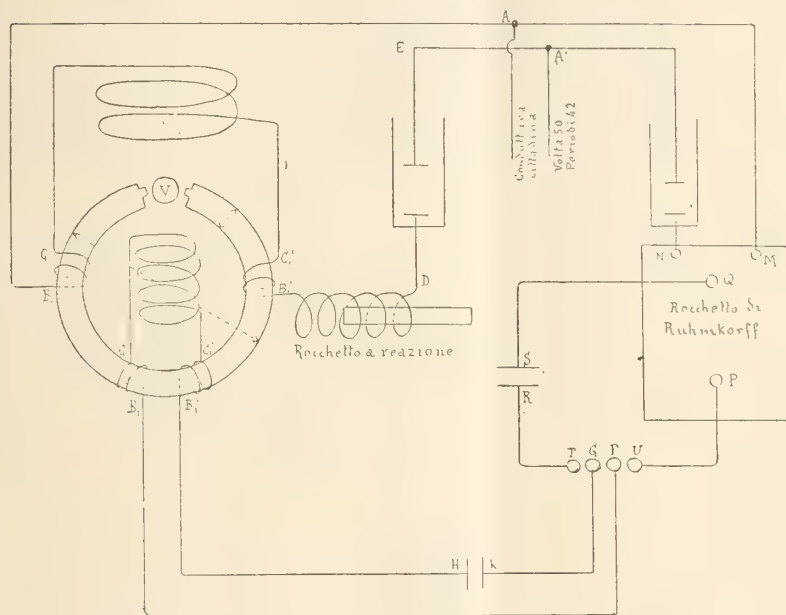



Fig. 1.

comprende il rocchetto $C_2\,C_2'$ di campo ed i due avvolgimenti magnetizzanti esterni dell'anello, costituiti ciascuno da 112 spire distribuite in 2 strati. Per lo studio degli effetti *finali*, dovuti a campi oscillanti rapidamente, il rocchetto $C_2\,C_2'$ può essere soppresso, non così quando interessi esaminare le curve che si generano *durante* l'azione dei campi stessi.

Le esperienze furono eseguite su differenti fasci di filo di ferro, ma le seguenti si riferiscono tutte a due fasci identici di ferro dolce costituiti ciascuno da 100 fili paraffinati del diam. di mm. 0,3 e della lungh. di cm. 15.

Quando gli avvolgimenti costituenti il 1° circuito sono disposti in modo da magnetizzare il ferro nello stesso senso, ossia da produrre due poli di nome contrario negli estremi dei fasci rivolti verso il tubo, la figura che si osserva sullo schermo del tubo di Braun è la solita dell'Ewing con l'asse delle intensità magnetiche verticale.

Disponendo invece gli stessi avvolgimenti in senso contrario, gli estremi dei fasci tendono a produrre spostamenti verticali opposti nella macchia fluorescente e questa quindi non subisce che gli spostamenti orizzontali, proporzionali al campo, prodotti dal rocchetto: invece della curva dell'Ewing si avrà una striscia orizzontale nella quale gli spostamenti verticali indicheranno le differenze tra gli effetti prodotti sui due fasci dal campo sovrapposto.

Azione di una scarica per ogni $\frac{1}{2}$ periodo.

Disponiamo lo spinterometro e la resistenza del primario del Ruhmkorff in modo che per ogni $\frac{1}{2}$ periodo si abbia una sola scintilla. Cogli avvolgimenti magnetizzanti concordanti, la curva (fig. 2) che si disegna sullo schermo viene

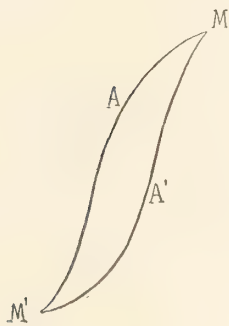
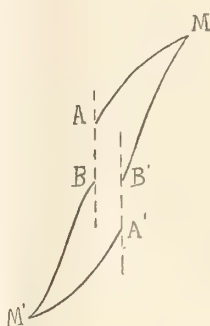
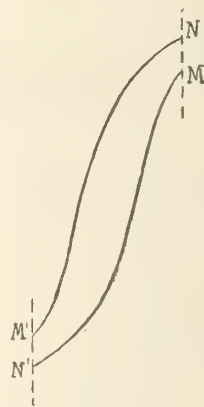



Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.

modificata in differente modo a seconda della *fase* dell' inizio del campo sovrapposto rispetto a quello primitivo. Al sopraggiungere della scarica, in generale, la curva AM′ A′ MA si spezza (fig. 3) negli archi BM′ A′, B′ MA colle apparenti discontinuità AB, A′ B′, parallelamente all'asse delle ordinate. Col diminuire, mercè il rocchetto a reazione di (*a*), la differenza di *fase*, i punti A e A′ procedono sulla curva rispettivamente verso M′ ed M mentre le distanze AB , A′B′, aumentano, e raggiungono un massimo per poi diminuire. All'aumentare della differenza di *fase*, AB ed A′B′ diminuiscono, si annullano e cambiano segno, sino a che la curva assume l'aspetto della fig. 4.

Esistono quindi due valori della diff. di *fase* pei quali la variazione del momento magnetico è massima e di segno contrario ed un valore pel quale è nulla.

Coll'aumentare l'ampiezza della curva tracciata dal campo primitivo, ossia coll'aumentare i valori estremi del campo che la produce, aumenta la

diminuzione massima del momento, e diminuisce l'aumento, e con campi abbastanza estesi tale aumento risulta trascurabile.

Cambiando il senso nel quale vengono ad agire le oscillazioni rapide del campo, l'effetto sopra notato si mantiene nello stesso senso, ma decresce la diminuzione, d'accordo con quanto già è noto [1] che cioè in tal caso

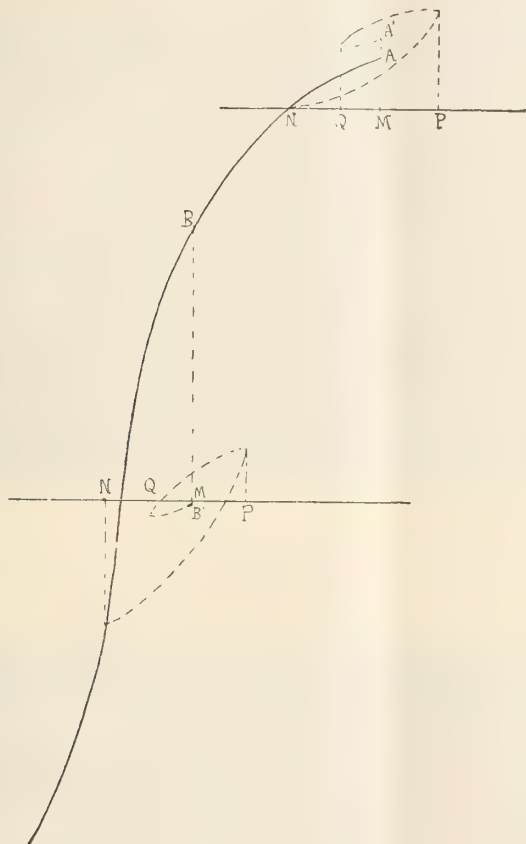



Fig. 5.

l'effetto è prodotto dalla seconda $\frac{1}{2}$-oscillazione alla quale, in causa dello *smorzamento*, compete una ampiezza minore di quella della prima.

Gli effetti notati trovano la loro spiegazione nella fig. 5 nella quale sono supposti applicati nei punti A e B due campi magnetici MNPQ... oscillanti lentamente ed aventi la stessa ampiezza massima e lo stesso smorzamento. In B abbiamo la diminuzione BB' del momento magnetico ed in A l'aumento AA'. La concordanza della fig. 5 colle 3 e 4 è una prova che le stesse consi-

[1] Rutherford, Phil. Trans. Roy. Soc. v. 189 pag. 1.

derazioni che si fanno sui campi variabili lentamente si possono estendere a quelli variabili rapidamente.

Le discontinuità AB, A'B', precedentemente osservate, non sono che apparenti. Osservando infatti attentamente lo schermo si vedono i punti A e B, A' e B' congiunti da curve AC.... B della forma indicata nella fig. 6, le quali segnano la traiettoria della macchia fluorescente durante la oscillazione rapida del campo. — L'arco MA, dovuto al campo lento, e quello AC relativo al campo rapido, appariscono avere la stessa tangente nell'estremo comune, e non si osserva quindi il brusco mutamento nella direzione della tangente in

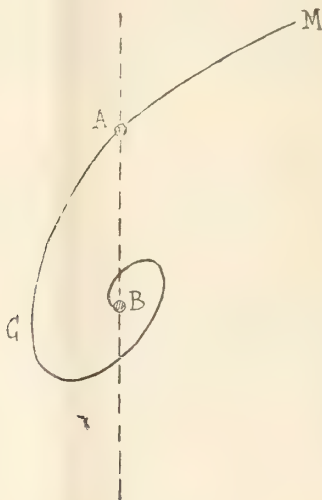



Fig. 6.

A, visto dal Madelung ([1]). È da notare però che le esperienze di questo fisico erano condotte in modo differentissimo dalle attuali; in particolare egli osservava sullo schermo del tubo solo gli effetti prodotti nel magnetismo residuo e questo era ottenuto con una corrente elettrica che, dopo aver assunto il massimo valore, veniva bruscamente interrotta. È noto come in tal caso, in generale, si abbia magnetismo residuo minore di quando il campo si annulla, diminuendo lentamente, il che si spiega pensando che, in queste condizioni, lo stato magnetico finale deve spesso considerarsi dovuto ad un processo *ascendente* ([2]) anzi che *discendente*. È per la stessa ragione, del brusco annullarsi del campo magnetizzante, che egli trova non applicabile il metodo del Rutherford inteso a determinare lo smorzamento delle oscillazioni elettriche, poichè in questo caso la prima mezza oscillazione, in opposizione al campo preesistente, non produce effetto nullo.

([1]) Drude's, Ann. 1905, v. 17, pag. 861.
([2]) Ascoli, Nuovo Cimento, S. 5, t. 3, pag. 5

Azione di più scariche per ogni $\frac{1}{2}$ periodo.

Quando per ogni $\frac{1}{2}$ periodo si producono scariche molto numerose, la curva assume aspetti differenti secondo le ampiezze dei campi primitivo e

Fig. 7. Fig. 8.

sovrapposto. Con campo primitivo debole, al sopraggiungere delle oscillazioni,

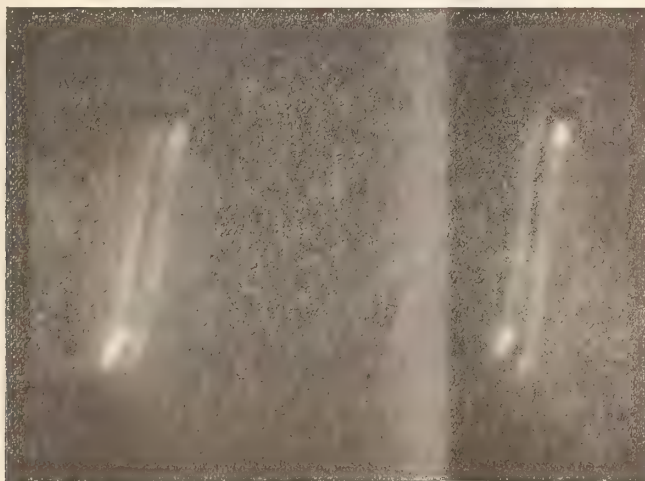



Fig. 9. Fig. 10.

aumentano le ordinate estreme dando a vedere un aumento nella *permeabilità*, e l'area abbracciata sparisce. Le fig. 7 ed 8 riproducono due fotografie

ottenute successivamente in questo caso senza e con campo sovrapposto. A prima giunta si è tratti a concludere che l'*isteresi* venga a sparire, ma un

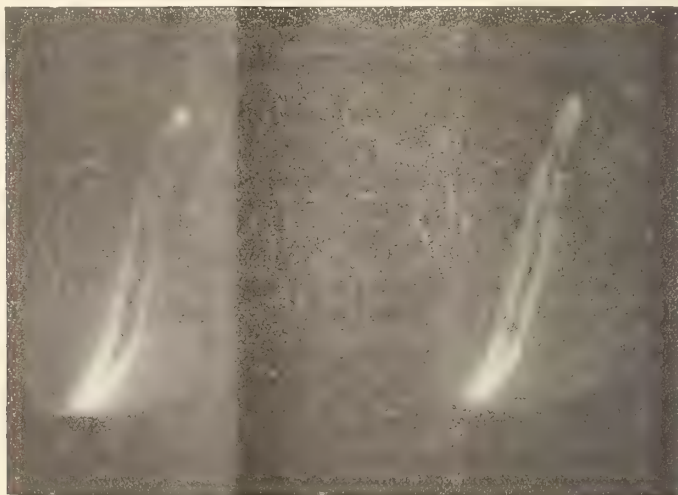



Fig. 11. Fig. 12.

attento esame della figura 8 mostra delle discontinuità che evidentemente

Fig. 13.

non sono se non indizi delle curve descritte dalla macchia fluorescente sotto l'azione dei campi oscillatorî rapidi, curve alle quali corrisponde area e quindi energia dissipata (1).

(1) Piola, *Elettricista*, 1904, pag 233.

La fase del campo ciclico nella quale si inizia la serie di oscillazioni influisce sugli effetti nel senso che è da aspettarsi.

Invertendo il senso delle scariche la curva si sdoppia, e le figg. 9 e 10 riproducono due fotografie ottenute in tal caso, con differente sfasamento.

Con campo primitivo intenso l'ampiezza delle oscillazioni influisce molto sui risultati. Intercalando una resistenza non induttiva nel circuito di scarica del condensatore si vede che, mentre con valori grandi di questa la curva rimane invariata (fig. 11), diminuendo questa, la curva, mentre variano poco o non variano affatto le ordinate de' suoi estremi, restringe i suoi rami (fig. 12) e con ulteriore diminuzione si formano in essa le discontinuità già notate in altri casi, fino a che tutta l'area, già notevolmente impiccolita, apparisce come intrecciata da tratti luminosi.

La fig. 13 riproduce una fotografia ottenuta cogli avvolgimenti magnetizzanti del 1° circuito in opposizione fra loro: essa, con ciascuno dei suoi rami paragonato al ramo corrispondente del ciclo di isteresi, mostra evidentemente che il massimo effetto dei campi sovrapposti, anche considerati nel loro complesso, si ha là dove è massima la *suscettività differenziale* ossia $\frac{dI}{dH}$.

Azione diretta di campi oscillatorî smorzati rapidi.

Soppresso il campo primitivo, ho esaminato l'effetto prodotto direttamente dalla successione ciclica di serie di campi oscillatorî, rapidi, smorzati, ottenuti con scariche elettriche nel modo impiegato precedentemente e descritto nella Nota citata.

Nel circuito di scarica del condensatore è inserita una resistenza variabile, non induttiva, ed un rocchetto con un fascio di fili di ferro spostabile nel suo interno. Variando la resistenza ed il ferro, si modifica l'*ampiezza* e lo *smorzamento* delle oscillazioni.

In generale si osserva contemporaneamente la macchia in più posizioni, differentemente luminosa. Ciò è da aspettarsi pensando che alla fine della serie di scintille corrispondente ad un $\frac{1}{2}$ periodo della corrente alternata, alimentante il primario del Ruhmkorff, il ferro si trova magnetizzato in un certo modo. Le successive scintille della serie seguente produrranno diminuzione nella magnetizzazione fino a che il ferro riuscirà magnetizzato in senso contrario al precedente, ed in modo che le ulteriori scintille della stessa serie non produrranno più variazioni nel momento. Ai successivi stati magnetici corrisponderanno successive posizioni della macchia fluorescente e si comprende che le posizioni estreme riusciranno più luminose, poichè in esse la macchia persisterà un tempo maggiore che nelle altre, sia perchè le ultime scintille di ciascuna serie riporteranno sempre la macchia in quelle, sia per l'intervallo di tempo che trascorre fra la fine di una serie ed il principio

della seguente. — Le condizioni del circuito e la carica del condensatore possono scegliersi in modo che l'effetto magnetico *finale* sia prodotto fin dalla prima scintilla: in tal caso la macchia apparirà nelle sole posizioni estreme, il che si ottiene sperimentalmente con grande facilità. Quando ciò succede, le macchie appariscono sullo schermo circondate da curve non molto luminose ma bene discernibili, sempre della forma indicata in tratto pieno nella fig. 14, ma di ampiezza differente secondo i differenti casi.

Evidentemente le curve visibili devono immaginarsi completate con altre che le congiungano e che nella fig. 14 sono segnate con punteggiate. Se alla

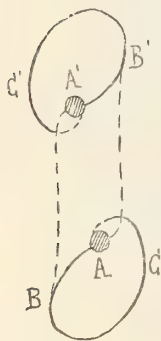
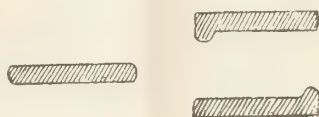
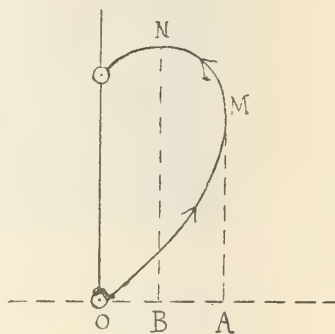



Fig. 14. Fig. 15. Fig. 16.

fine di una serie di scintille la macchia si trova in A, la prima scintilla della serie seguente invertirà la magnetizzazione e la macchia percorrerà la traiettoria A B′ C′ ... A′: le scintille successive della serie stessa faranno compiere traiettorie come A′ B′ C′ ... A′ riportando sempre la macchia nella stessa posizione fino a che, esaurita la serie, non comincia la seguente in senso contrario, portando la macchia da A′ in A.

Che il fenomeno avvenga in questo modo, è confermato dalla seguente esperienza. Una derivazione della corrente alternata che alimenta il primario del Ruhmkorff percorre il rocchetto C_1 C_1' facendo descrivere alla macchia una striscia luminosa orizzontale. Al sopraggiungere delle scariche la striscia si sdoppia, assumendo, per opportuno valore nella fase, l'aspetto della fig. 15 a destra.

Le curve corrispondenti al campo oscillatorio rapido presentano, in questo caso come nei precedenti, una *curvatura* continua e non ammettono i *punti angolosi* che si hanno con i campi oscillanti lentamente. L'interpretazione del fenomeno è molto semplice [1]. La massima variazione (fig. 16) BN nella magnetizzazione non coincide col massimo OA del campo ma è in ritardo su questo, ed il ritardo è dovuto alle correnti di Foucault indotte nella

[1] Madelung, l. c.

massa del ferro e che non si riesce ad eliminare completamente per quanto si suddivida la massa stessa.

Quando la macchia apparisce solo nelle due posizioni estreme, la distanza di queste cambia colle condizioni del circuito ed in particolare colla posizione del fascio di ferro introdotto nel rocchetto che fa parte del circuito di scarica. Estraendo il fascio di fili di ferro dal rocchetto, si notano effetti differenti, secondo che le scintille nello spinterometro sono più o meno lunghe, e che la lunghezza di queste debba in qualche modo influire è prevedibile, quando si pensi alla differente quantità di energia messa in gioco nei varî casi. — Con scintille cortissime (qualche decimo di mm.) le macchie sempre si allontanano, all'estrarre del ferro, e con scintille più lunghe (6 o 7 decimi di mm.) le macchie prima si allontanano, poi si avvicinano e, dopo d'essersi sovrapposte, si allontanano di nuovo. Sostituendo al fascio di fili di ferro un cilindro massiccio, pure di ferro, e di massa presso che uguale a quella del fascio, le immagini hanno una distanza reciproca poco differente da quella alla quale si trovano senza ferro: ciò indica che il fascio non agisce per le correnti indotte in esso ma per la modificazione che esso porta nella *permeabilità* del mezzo abbracciato dal circuito. La variazione nella *permeabilità* porta i suoi effetti sull'*autoinduzione* e questa sul *periodo* delle oscillazioni che, alla sua volta, influirà sulla *resistenza* del conduttore per *skin-effect*. Si trova facilmente, partendo dalla nota equazione differenziale di lord Kelvin, che l'ampiezza della prima mezza oscillazione può comportarsi differentemente al variare della *permeabilità*, ma che lo *smorzamento* è sempre *decrescente* al crescere di quella quella. Pei campi oscillatorî, smorzati, lenti, ho fatto altra volta (¹) vedere sperimentalmente come venisse ad influire lo smorzamento e l'ampiezza del campo sulle variazioni magnetiche: ammettendo lo stesso comportamento pei campi rapidi, le singolarità notate vengono perfettamente spiegate.

Fisica. — *Variazioni magnetiche prodotte colla torsione, nel ferro percorrente cicli disimmetrici* (²). Nota di F. PIOLA e L. TIERI, presentata dal Corrispondente A. SELLA.

In una precedente Nota (³) abbiamo studiato gli effetti sia *irreversibili* che *ciclici* prodotti dalla torsione in un filo di ferro percorrente un determinato ciclo magnetico *simmetrico*. Nella presente Nota studiamo gli effetti *irreversibili* quando il ciclo magnetico è *disimmetrico* ed è formato da un arco del ciclo simmetrico e da uno di ritorno che lo chiude.

(¹) L. c.

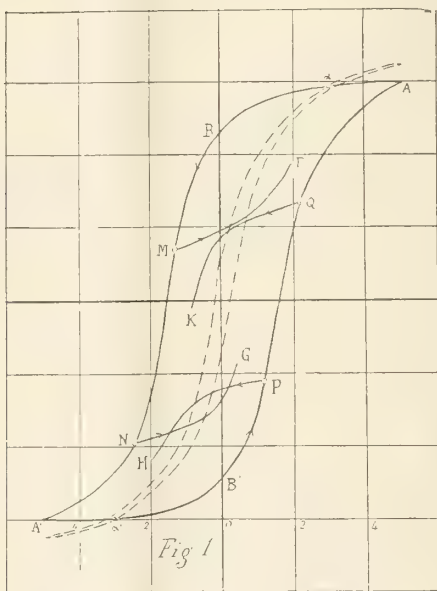
(²) Lavoro eseguito nell'Istituto fisico della R. Università di Roma.

(³) Rend. Acc. dei Lincei, vol. XV, 1° sem. 1906, pag. 566.

Gli apparecchi di misura sono quelli già descritti. I numerosissimi cicli disimmetrici osservati sono tutti contenuti in un ciclo simmetrico, fra i campi ± 5 *cgs*, rappresentato dalla fig. 1: ci limitiamo a riportarne 4 che cadono in regioni caratteristiche.

Essi sono:

1° AMF.....
2° ANG..
3° A'PH....
4° A'QK.....

Fig. 1

La Tavola dà per ogni ciclo le indicazioni che interessano, relative ad alcuni dei punti dell'arco di ritorno, nei quali si sono compiute le torsioni, prendendo per origine delle coordinate i *punti angolosi* rispettivamente M, N, P, Q.

La 1ª colonna delle *indicazioni magnetometriche* dà, per ogni punto, la intensità iniziale; le colonne seguenti, segnate 1, le indicazioni dei valori estremi e dello zero pel 1° ciclo di torsione, le colonne seguenti le indicazioni alla fine rispettivamente di 2, 3, 4...... cicli elastici e l'ultima, il valore finale della intensità, ossia l'ordinata del *punto limite* corrispondente. Coi dati della tavola sono state costruite le figg. 2, 3, 4, 5 nelle quali sono state aggiunte, segnandole *a tratti*, porzioni SS', TT' delle *curve limiti* corrispondenti al ciclo simmetrico.

Colla stessa lettera maiuscola, provvista di differente indice, abbiamo indicati i differenti punti dell'arco di ritorno di uno stesso ciclo magnetico

Punto	Campo	I iniziale	Indicazioni del magnetometro											I finale
			1				2	3	4	5	15	25	50	
			+ 180	0	— 180	0								
M	0	0												
M_1	1,39	0,52	0,20	0,47	0,22	0,30	0,11	0,10	0,04	— 0,04	— 0,28	— 0,36	0,48	— 0,60
M_2	1,70	0,70	0,64	0,99	0,71	1,02	1,01	1,01	1,00	0,99	1,01	..	..	1,00
M_3	1,80	0,72	0,72	1,04	0,82	1,11	1,15	1,16	1,20	1,18	1,21	1,24	..	1,30
N	0	0												
N_1	1,57	0,42	0,90	0,39	0,89	0,36	0,23	0,17	0,13	0,11	0,04	0,01	..	— 0,10
N_2	1,80	0,51	1,14	0,68	1,20	0,68	0,59	0,51	0,50	0,50	0,46	0,44	..	0,40
N_3	1,91	0,54	1,25	0,81	1,37	0,87	0,82	0,77	0,75	0,74	0,70	..	..	0,60
N_4	2,11	0,65	1,50	1,16	1,66	1,20	1,23	1,18	1,20	1,17	1,15	1,15	..	1,15
P	0	0												
P_1	— 1,08	— 0,33	0,62	0,34	1,20	0,91	1,24	1,60	1,78	1,91	2,44	2,68	2,92	3,17
P_2	— 1,70	— 0,54	— 0,14	— 0,67	— 0,14	— 0,56	— 0,54	— 0,54	— 0,54	— 0,52	— 0,50	— 0,50	..	— 0.40
P_3	— 1,78	— 0,54	— 0,20	— 0,74	— 0,11	— 0,62	— 0,60	— 0,60	— 0,61	— 0,60	— 0,56	— 0,60	..	— 0,60
P_4	— 2,16	— 0,83	— 0,68	— 1,31	— 0,72	— 1,38	— 1,40	— 1,40	— 1,39	— 1,45	— 1,49	1,49	..	— 1,50
Q	0	0												
Q_1	— 1,36	— 0,40	— 0,87	— 0,44	— 0,63	— 0,16	0,06	0,12	0,22	0,20	0,36	0,39	0,45	0,50
Q_2	— 1,62	— 0,54	— 1,14	— 0,80	— 1,04	— 0,60	— 0,54	— 0,45	— 0,42	— 0,40	— 0,26	..	..	— 0,20
Q_3	— 1,75	— 0,64	— 1,28	— 1,00	— 1,24	— 0,90	— 0,80	— 0,74	— 0,73	— 0,70	— 0,63	..	..	— 0,60
Q_4	— 2,00	— 0,74	— 1,67	— 1,47	— 1,82	— 1,60	— 1,63	— 1,67	— 1,68	— 1,70	— 1,76	— 1,76	— 1,77	— 1,76

disimmetrico e colla lettera minuscola corrispondente il relativo *punto limite*: il *luogo* di tali punti limiti abbiamo segnato a *punti e tratti*.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 5.

Risulta chiaro quanto segue:

1° Dato un ciclo disimmetrico costituito da un arco di ciclo simmetrico e da un arco di ritorno, interno ad esso, la linea *limite* dell'arco interno è interna all'area racchiusa dalle linee *limiti* del ciclo simmetrico.

2° In ogni arco interno esiste un punto al quale, dopo un numero ∞ di cicli di torsione, corrisponde un'intensità di magnetizzazione uguale alla iniziale. Tale *punto neutro* (indicato con M_0, N_0, P_0, Q_0 nelle figure) è sulla linea *limite* corrispondente, e perciò è interno all'area racchiusa dalle linee limiti del ciclo simmetrico.

3° Ai vari punti dell'arco interno corrisponde un effetto *irreversibile* totale, che consiste in un aumento nella magnetizzazione od in una diminuzione secondo che si trovano da una parte o dall'altra del punto *neutro*.

Se invece di riferirci all'effetto totale, ossia a quello raggiunto dopo un numero ∞ di cicli elastici, ci riferiamo all'effetto dei successivi cicli, vediamo un comportamento differente secondo i differenti casi. Pei cicli magnetici M e P non si nota alcun che di singolare, producendo i successivi cicli elastici, fin dal principio, effetti nello stesso senso di quelli finali, ma pei cicli magnetici N e Q, e cioè per quelli nei quali l'arco di ritorno indica coi successivi suoi punti diminuzione, in valore assoluto, nella magnetizzazione, l'esame della tavola ci prova che:

4° Quando l'arco interno indica, nel senso nel quale è percorso, diminuzione di magnetismo, i punti di tale arco compreso fra le linee limiti del ciclo simmetrico subiscono, pel primo ciclo elastico, una variazione nella magnitizzazione opposta a quella che subiranno pei cicli successivi.

Ciò è facilmente spiegato quando si esaminino i valori della magnetizzazione *durante* il 1° ciclo elastico. Infatti, nei casi qui considerati, l'ultima detorsione (da — 180° a 0°) del 1° ciclo elastico produce una variazione magnetica di senso opposto a quella corrispondente all'arco interno, e quindi alla fine del 1° ciclo elastico ci troviamo in un processo magnetico opposto a quello iniziale. Pei cicli M e P non succede quanto è detto al n. 4, poichè l'ultima detorsione produce effetto magnetico concordante con quello corrispondente all'arco di ritorno.

Mineralogia. — *Sulla galena formatasi nell'ultima eruzione vesuviana dell'aprile 1906* [1]. Nota di Ferruccio Zambonini, presentata dal Corrispondente G. De Lorenzo.

Tra i prodotti dell'ultima eruzione vesuviana dell'aprile di quest'anno, l'attenzione del prof. E. Scacchi fu richiamata in particolar modo da un minerale di colore grigio-cupo, a splendore metallico, che si presentava in cristalli di aspetto cubico. Il prof. Scacchi con la sua squisita cortesia me ne affidò lo studio, e mi sia permesso di manifestargli anche qui i miei più vivi ringraziamenti.

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Mineralogia della R. Università di Napoli.

Il minerale in questione si rinviene non molto di rado, talvolta insieme a poco solfo, sulle scorie dell'orlo del cratere formatosi in seguito all'ultima eruzione. Le scorie sulle quali si è sublimato il minerale di cui si parla sono alcune quasi inalterate, altre, invece, fortemente decomposte.

Le proprietà cristallografiche, fisiche e chimiche del minerale studiato stabilirono la sua identità con la *galena*. Infatti, esso si presenta in cristallini cubici ([1]) (per l'angolo tra due facce adiacenti si ottennero valori oscillanti tra 90°0′ e 90°5′), con le dimensioni massime di due millimetri di lato, generalmente, però, non misurano che circa un millimetro, ed assai spesso anche meno. In alcuni punti dei campioni si hanno dei cubetti regolarissimi, isolati, ma più sovente si presentano riuniti in gruppi o in associazione parallela o senza regola alcuna, Frequenti sono anche i gruppi di cristallini scheletrici. Non rari sono i cristalli conformati regolarmente; in generale, però, sono allungati secondo un asse quaternario e schiacciati secondo due facce parallele del cubo. Le facce sono frequentemente spezzettate, e, ciò che è molto caratteristico, conformate a tramoggia. Le tremie sono parallele agli spigoli del cubo; solo di rado si incontrano dei cristalli con una sola serie di gradini su un vertice del cubo, che hanno all'incirca la posizione di una faccia di ottaedro, ma presentano limiti leggermente incurvati. Sovente i cristallini di galena sono così fatti, che le facce laterali ad un certo punto si interrompono e si proseguono in una serie di gradini o di superficie irregolare non piana, sempre appannata, e tendono così a formare una specie di piramide a quattro lati.

Questi caratteri dei cristalli di galena dell'ultima eruzione vesuviana combinano con quelli dei cristalli di questo minerale rinvenuti nelle officine metallurgiche, i quali, come risulta dalle descrizioni di K. C. von Leonhard ([2]) e di von Sadebeck ([3]), sono in generale cubi con facce a gradinata o a tremia. Ed è da notare che questi cristalli si sono formati per sublimazione ([4]), precisamente come quelli vesuviani di cui parliamo. Forme di accrescimento scheletriche si trovano, però, anche nella galena naturale, e ben note sono quelle del Wisconsin e dell'Illinois, studiate dal Sadebeck (loc. cit.) e più recentemente da Hobbs ([5]).

([1]) Benchè io abbia esaminato centinaia di cristalli, pure non ho potuto osservare altre forme all'infuori del cubo.

([2]) *Hütten-Erzeugnisse*, ecc., Stuttgart 1858, pag. 351. La descrizione che si dà dei cristalli di un'officina di Clausthal combina in modo notevolissimo con l'aspetto dei cristalli di galena vesuviana sopra descritti.

([3]) Zeitsch. d. d. geolog. Gesellsch. 1874, XXV, 653.

([4]) Che la galena possa formarsi per sublimazione è stato dimostrato sperimentalmente dal Mourlot (C. r. 1896, CXXIII, 54).

([5]) Zeitsch. f. Kryst. 1896, XXV, 263.

I cristallini di galena vesuviana presentano nettissima la solita sfaldatura cubica.

La durezza è 2,5.

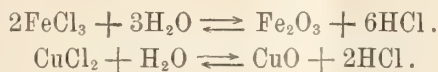
Riscaldata in un tubetto chiuso, la galena vesuviana non decrepita [1] e dà un sublimato in parte gialliccio ed in parte bianco. Anche questo sublimato bianchiccio è, secondo Plattner, costituito da solfo. Sul carbone si ha la riduzione a piombo metallico e le solite aureole. Con acido nitrico si ottiene facilmente soluzione con separazione di solfo e forte odore di acido solfidrico: la soluzione dà le reazioni del piombo.

Mentre, secondo Monticelli e Covelli [2] e Arcangelo Scacchi [3], la galena in lamelle o granuli è frequente, quantunque in piccola quantità, nei blocchi calcarei del monte Somma [4], finora non è stata riconosciuta, almeno che io sappia, la presenza di questo minerale tra i prodotti delle eruzioni vesuviane e nemmeno di quelle recenti di altri vulcani, a giudicare almeno dalla letteratura che ho potuto consultare. Il prof. A. Scacchi ha già constatato da parecchio tempo l'origine per sublimazione nelle lave o sull'orlo del cratere vesuviano di numerosi minerali che si rinvengono anche nei blocchi metamorfici del monte Somma; la galena viene ora ad aggiungersi al numero già considerevole di quelli descritti da A. Scacchi; è notevole, però, che la galena dell'ultima eruzione vesuviana si presenta solo nettamente cristallizzata, mentre al monte Somma fu trovata finora soltanto in lamelle o granuli.

Secondo ogni probabilità, la galena si sarà formata nell'ultima eruzione del Vesuvio per azione dell'acido solfidrico [5] sui vapori di cloruro di piombo, secondo la reazione reversibile:

$$PbCl_2 + H_2S \rightleftharpoons PbS + 2HCl\,,$$

in un modo, cioè, perfettamente analogo a quello che determina nel Vesuvio la formazione della ematite e della tenorite. Questi due minerali, come è noto, si formano per azione del vapor d'acqua sul cloruro ferrico e sul cloruro ramico:

$$2FeCl_3 + 3H_2O \rightleftharpoons Fe_2O_3 + 6HCl\,.$$
$$CuCl_2 + H_2O \rightleftharpoons CuO + 2HCl\,.$$

(1) Questo fatto è stato già osservato in parecchie altre galene.

(2) *Prodromo della mineralogia vesuviana*, pag. 45.

(3) *Catalogo dei minerali e delle roccie vesuviane*, Attti R. Ist. d'Incoragg., Napoli 1889, (4), I, pag. 8 dell'estratto.

(4) Il Matteucci (Centralbl. f. Min. ecc. 1901, 47) trovò che essa contiene una piccola quantità di argento.

(5) L'acido solfidrico necessario alla reazione si può essere formato per azione del vapore d'acqua sullo zolfo ad elevata temperatura.

Di queste tre azioni reversibili, solo quella che si riferisce alla ematite è stata studiata rispetto alla temperatura, e precisamente ad opera di G. Rousseau [1], di modo che non possiamo nulla dire sui limiti di temperatura entro i quali è possibile la formazione della galena in seguito alla reazione suddetta.

È da notare che la reazione la quale, secondo me, spiega in modo soddisfacente la formazione della galena nell'ultima eruzione vesuviana, è precisamente quella che il Durocher [2] applicò più di cinquant'anni fa per eseguire la sintesi di questo minerale.

In un campione pervenuto a questo Museo Mineralogico dopo che la presente Nota era stata già inviata, per la stampa alla R. Accademia dei Lincei, ho trovato, insieme alla galena, dei cristallini piccolissimi di un minerale che ha tutto l'aspetto della pirite, e che mi riprometto di studiare accuratamente insieme ad altri minerali prodottisi nell'ultima eruzione vesuviana.

Noto, intanto, che anche la pirite è stata finora osservata nei blocchi del M. Somma, ma non tra le sublimazioni vesuviane.

Chimica — *Sui prodotti di addizione dei derivati del trinitrobenzolo con alcune sostanze aromatiche azotate.* Nota di R. Ciusa e C. Agostinelli [3], presentata dal Socio G. Ciamician.

In una Nota precedente [4] uno di noi ha mostrato che i fenilidrazoni delle aldeidi aromatiche, le aldazine e basi di Schiff corrispondenti sono capaci di formare dei prodotti di addizione coi derivati del trinitrobenzolo.

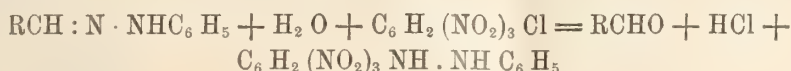
Queste ricerche furono ora riprese: in una prima serie d'esperienze fu studiato il comportamento degli idrazoni dell'acetone, dell'aldeide propionica e della canfora. Da ciascuno di questi idrazoni furono ottenuti dei picrati gialli ben cristallizzati. Come è presumibile, tutti i fenilidrazoni delle aldeidi e chetoni alifatici forniscono dei picrati, ciò che dà un nuovo mezzo per caratterizzare indirettamente anche piccole quantità di aldeidi e chetoni della serie grassa trasformandoli prima in fenilidrazoni e preparando poi i picrati di questi ultimi.

In una seconda serie di esperienze fu fatto agire il cloruro di picrile.

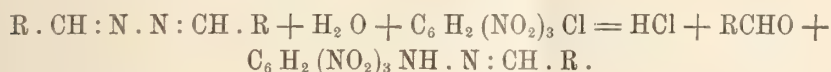
Coll'idrazone dell'aldeide propionica, e molto probabilmente con tutti i fenilidrazoni delle aldeidi e chetoni grassi, il cloruro di picrile reagisce spo-

(1) C. r. 1893, CXVI, 188.
(2) C. r. 1851, XXXII, 823.
(3) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Agraria dell'Università di Bologna.
(4) G. *36*, 2a 94.

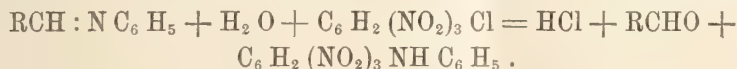
stando l'aldeide ed unendosi alla fenilidrazina per dare la picrilfenilidrazina simmetrica.

$$RCH:N \cdot NHC_6H_5 + H_2O + C_6H_2(NO_2)_3Cl = RCHO + HCl + C_6H_2(NO_2)_3NH.NHC_6H_5$$

Colla benzalazina, piperonalazina, benzalanilina e cinnamilidenanilina furono osservate reazioni analoghe.

Colle aldazine viene spostata una sola molecola di aldeide e si formano i corrispondenti trinitrofenilidrazoni.

$$R.CH:N.N:CH.R + H_2O + C_6H_2(NO_2)_3Cl = HCl + RCHO + C_6H_2(NO_2)_3NH.N:CH.R.$$

Furono così preparati i trinitrofenilidrazoni dell'aldeide benzoica e del piperonale.

Dalle basi di Schiff si ottengono le corrispondenti picrilaniline.

$$RCH:NC_6H_5 + H_2O + C_6H_2(NO_2)_3Cl = HCl + RCHO + C_6H_2(NO_2)_3NHC_6H_5.$$

Questo modo di agire del cloruro di picrile è perfettamente analogo al modo di agire del cloruro di benzoile come trovò Minunni (1) per le aldazine e G. Gazzarolli - Thurnlackh (2) per le basi di Schiff. I composti di addizione che si ottengono dal cloruro di picrile cogli idrazoni delle aldeidi aromatiche verranno descritti nella Nota successiva.

1. *Preparazione del picrato del fenilidrazone dell'acetone.* — Alla soluzione del fenilidrazone dell'acetone in poco benzolo s'aggiunge la quantità calcolata d'acido picrico, si riscalda il miscuglio sino all'ebullizione e dopo raffreddamento si filtra alla pompa il picrato depostosi. Si lava con benzolo e si ricristallizza dal benzolo. Si ottengono aghi gialli fondenti a 81-82°. Questo picrato si altera presto e non dà all'analisi dei risultati troppo esatti.

1. Gr. 0,1580 di sost. diedero gr. 0,2734 di CO_2 e gr. 0,0660 di H_2O.
2. Gr. 0,1540 di sost. diedero 25 cm³ di N(26°-764^mm^).

Calcolato per $(CH_3)_2C:N.NHC_6H_5.C_6H_3O_7N_3$		Trovato I	Trovato II
C	47,74	47,29	—
H	3,98	3,75	—
N	18,56	—	18,18

2. *Acido picrico e fenilidrazone della canfora.* — Preparato come il precedente. Si presenta in bellissimi aghi giallo oro assai stabili fondenti a 137° in un liquido nero.

(1) G. 1899, II, 377.
(2) B. *32*, 2277.

All'analisi dette il seguente risultato:

Gr. 0,1388 di sost. diedero 18,4 cm³ di N. (21°,748mm).

Calcolato per $C_{10}H_{16}:N.NH\,C_6H_5\,C_6H_3O_7N_3$		Trovato
N	18,86	18,84

3. *Acido picrico e fenilidrazone dell'aldeide propionica.* — Questo picrato si prepara analogamente ai precedenti; si presenta in aghi gialli piccolissimi di un bel colore giallo canario. Per l'analisi fu cristallizzato ripetutamente dall'alcool. Fonde a 156-157°.

Gr. 0,1450 di sost. diedero cm³ 24,7 di N. (26°,764mm).

Calcolato per $CH_3.CH_2\,CH:N\,NH\,EH_5.C_6H_3O_7N_3$		Trovato
N	18,56	19,01

4. *Azione del cloruro di picrile sull'idrazone dell'aldeide propionica.* — Mescolando soluzioni alcooliche equimolecolari di idrazone e di cloruro di picrile a caldo, si ha immediatamente una colorazione rosso-scura del miscuglio e per raffreddamento si separano degli aghi appiattiti rosso vivo; la reazione avviene lentamente e anche dopo un giorno dalle acque madri si separa dell'altra sostanza. Il trinitroidrazobenzolo si filtra alla pompa, si lava con alcool e si cristallizza dal benzolo. Fonde a 186-187°.

Fischer [1] trova per punto di fusione 183-185°. La differenza del punto di fusione si deve al modo di riscaldamento del bagno.

Gr. 1426 di sost. diedero cm³ 28,4 di N. (29°,766mm).

Calcolato per $C_{12}H_9O_6N_5$		Trovato
N	21,94	21,93

Come ha trovato Fischer (l. c.), facendo bollire la soluzione alcoolica con ossido di mercurio si ottiene una sostanza meno solubile fondente a 142° (trinitroatrobenzolo).

Facendo bollire il trinitroidrazobenzolo con acido acetico (90 %) si ottiene per raffreddamento una sostanza, in squamette giallo oro fondenti alla stessa temperatura 186°, isomera. Molto facilmente si forma in queste condizioni la semidina corrispondente:

$$C_6H_5\,NH\,NH\,C_6H_2(NO_2)_3 \longrightarrow C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2 \\ NH\,C_6H_2(NO_2)_3 \end{matrix}$$

Gr. 0,1068 di sost. diedero cm³ 21,7 di N. (27°,764mm).

Calcolato per $C_{12}H_9O_6N_5$		Trovato
N	21,94	22,43

(1) A. *190*, 132; *252*, 2.

A. Einhorn e R. Frey bollendo il trinitroidrazobenzolo con acido acetico glaciale ottengono un derivato acetilico fondente a 236° [1], e che probabilmente è il derivato acetilico della semidina.

5. *Cloruro di picrile e benzalazina.* — Mescolando soluzioni equimolecolari concentrate in alcool bollente di benzalazina e di cloruro di picrile si separano quasi subito degli aghi giallo arancio la cui quantità aumenta sempre. Dopo raffreddamento si filtra alla pompa, si lava con molto alcool fino ad eliminare la benzaldeide e si cristallizza dalla anidride acetica.

1. Gr. 0,1782 di sost. diedero gr. 0,3076 di CO_2 e gr. 0,0622 di H_2O.
2. Gr. 0,1154 di sost. diedero 22 cm³ di N (27°,762^{mm}).
3. Gr. 0,1146 di sost. diedero 22 cm³ di N (27°,759^{mm}).

Calcolato per		Trovato		
$C_6H_2(NO_2)_3NH_0N:CH.C_6H_5$		I	II	III
C	47,13	47,07	—	—
H	2,72	3,08	—	—
N	21,14	—	21,01	21,19

Quest'idrazone fonde a 273-274°. Fu già preparato da Purgotti [2] e da Th. Curtius [3] i quali trovarono per punto di fusione rispettivamente 248° e 267°. La ragione della differenza sta nel modo di riscaldamento.

6. *Cloruro di picrile e piperonalazina.* — La piperonalazina fu preparata aggiungendo alla soluzione del piperonale in alcool diluito la quantità calcolata di solfato di idrazina sciolta in acqua. L'azina separatasi si cristallizza dall'acido acetico (90 %). Aghi appiattiti poco solubili nei solventi organici.

Gr. 0,1406 di sost. diedero cm³ 12 di N (26°,760^{mm}).

Calcolato per $(CH_2O_2.C_6H_3CH:N-)_2$		Trovato
N	9,45	9,47

Fonde a 202-203°.

Facendo agire il cloruro di picrile in soluzione alcoolica sulla piperonalazina sospesa in alcool e bollendo per mezz'ora, si ottiene una sostanza rosso-scura pochissimo solubile in alcool e nei solventi organici. Si filtra alla pompa, si lava con molto alcool e si cristallizza da molto acido acetico.

All'analisi dà dei numeri che corrispondono al trinitrofenilidrazone del piperonale.

(1) B. *27*, 2459.
(2) G. 24, 576.
(3) J. P. Ch. [2] 50,273.

1. Gr. 0,1608 di sost. diedero gr. 0,2632 di CO_2 e gr. 0,0550 di H_2O.
2. Gr. 0,1426 di sost. diedero 24 cm³ di N (27°-759mm).

Calcolato per $C_6H_2(NO_2)_3NH.N:CH.C_6H_3O_2CH_2$		Trovato
C	44,80	44,64
H	2,40	3,17
N	18,66	18,63

Fonde a 169°.

7. *Cloruro di picrile e benzilidenanilina.* — Facendo bollire soluzioni equimolecolari alcooliche di benzilidenanilina e cloruro di picrile, si separano degli aghi gialli appiattiti mentre si sente distintamente l'odore della benzaldeide. Dopo raffreddamento si filtrano alla pompa i cristalli, si lavano con molto alcool e si cristallizzano dall'acido acetico.

All'analisi si hanno dei numeri che corrispondono con quelli calcolati per la picrilanilina già preparata successivamente da Clemm [1] e da A. Einhorn e R. Frey (l. c.). Il punto di fusione da noi trovato 177-178° è identico a quello trovato O. Einhorn e Frey.

1. Gr. 0,1988 di sost. diedero gr. 0,3470 di CO_2 e gr. 0,0554 di H_2O.
2. Gr. 0,1173 di sost. diedero 19 cm³ di N. (14°,759mm).
3. Gr. 0,1470 di sost. diedero 29 cm³ di N (29,752mm).

Calcolato per $C_6H_5NHC_6H_2(NO_2)_3$		Trovato		
C	47,36	47,60	—	—
H	2,63	3,09	—	—
N	18,42	—	19,03	18,04

8. *Azione del cloruro di picrile sulla cinnamilidenanilina.* — Operando sulla cinnamilidenanilina si ottiene aldeide cinnamica riconosciuta all'odore, e la picrilanilina, che fu isolata e purificata come sopra.

Gr. 0,1854 di sost. diedero cm³ 26 di N (27°,760mm).

Calcolato per $C_6H_5NHC_6H_2(NO_2)_3$	Trovato
18,42	18,09

[1] B. *3*, 126.

Morfologia vegetale. — *Ricerche sulle Pandanacee* [1]. Nota del dott. ENRICO CARANO, presentata dal Socio R. PIROTTA.

In un lavoro di prossima pubblicazione negli Annali di Botanica del prof. Pirotta, ho esposto il risultato delle mie ricerche sui *Pandanus*, che, a mio parere, rappresentano uno dei generi più interessanti e più caratteristici dell'intero gruppo delle Monocotiledoni, tanto per il loro aspetto esteriore, quanto per la loro intima struttura. Quest'ultima è stata finora assai negletta non solo, ma in parecchi punti anche male interpretata.

Convinto perciò di fare cosa utile, ampliando le scarse nostre conoscenze ed anche emendandole, ho rivolto la mia attenzione a tutti gli organi vegetativi di queste piante, non trascurando gli assi delle infiorescenze, che nella loro costituzione differiscono non poco dal tratto vegetativo del caule.

Interessante sopra ogni altro nel caule è lo studio dell'origine e del significato delle caratteristiche riunioni di più fasci vascolari nell'interno del cilindro centrale, osservate, come a me risulta, per la prima volta dal Van Tieghem [2] fin dal 1866.

La formazione di tali riunioni, che io proporrei di chiamare, sia pure provvisoriamente, *complessi vascolari*, non è dovuta, come finora si è creduto, ad una semplice casuale fusione, per mezzo della loro guaina meccanica, di due o più fasci qualsiansi fra loro, ma è regolata da una legge costante e ben determinata, che possiamo annunciare in tal modo: una traccia fogliare, pervenuta nel cilindro centrale del caule, perde subito la sua individualità, perchè contrae nel suo cammino, che distingueremo in 3 tratti, relazione con altri fasci, dove nascono i complessi vascolari. Nel 1° tratto, che va dalla periferia verso il centro del cilindro centrale, essa stabilisce i suoi rapporti con fasci molto ridotti, ultime estremità di tracce fogliari superiori, che assorbe completamente ad una distanza più o meno grande dalla periferia. Nel 2° tratto, che va dal centro alla periferia, contrae relazione con fasci per età sempre meno differenti da essa, giacchè anch'essa viene esaurendosi. In un punto qualsiasi di questo tratto, sia verso il centro che verso la periferia, la traccia fogliare gira su sè stessa per addossarsi ad altri fasci normalmente orientati. Finalmente s'inizia il 3° tratto, il quale va di nuovo dalla periferia al centro. È lungh'esso che la traccia scompare fon-

(1) Lavoro eseguito nel R. Istituto botanico di Roma.

(2) Van Tieghem, Ph.: *Recherches sur les Aroïdées.* Annales des Sciences Naturelles Bot. Série V, t. VI, 1866.

dendosi con una nuova traccia fogliare, che percorre il 1° tratto del suo cammino. La ragione dell'ulteriore ritorno verso il centro delle estremità inferiori delle tracce fogliari è più semplice di quanto potrebbe sembrare a prima vista. È regola generale nelle Monocotiledoni che i fasci radicali si arrestino alla periferia del cilindro centrale del caule, dove a spese del periciclo si costituisce uno speciale sistema di piccoli fasci, studiato e battezzato dal Mangin [1] col nome di *réseau radicifère*, il quale serve appunto a collegare il sistema conduttore delle radici colle estremità inferiori delle tracce fogliari. Nelle Pandanacee invece, i fasci radicali non si arrestano alla periferia del cilindro centrale del caule ma vi penetrano profondamente, donde sorge la necessità del ritorno al centro delle estremità inferiori dei fasci fogliari, per fornire ad essi il punto d'attacco. È facilissimo riconoscere nei complessi vascolari quali sono i gruppi che rappresentano le estremità dei fasci fogliari, essendo molto ridotti e privi di primane vascolari.

Esiste dunque una marcata differenza fra il noto schema delle Palme ed il percorso dei fasci nei *Pandanus*, inquantochè la maggioranza delle tracce fogliari in quest'ultimi, dopo aver compiuta la curva che va dalla periferia al centro e poi di nuovo alla periferia del cilindro centrale, non si esauriscono e muoiono, ma, per fornire il punto d'attacco ai fasci radicali, si spingono di nuovo nell'interno e quivi scompaiono.

Un'altra questione a me sembra d'aver risolto definitivamente, cioè quella che riguarda la presenza o la mancanza di accrescimento in spessore nel caule dei *Pandanus* per opera di un meristema secondario. Nessuna traccia di struttura secondaria è risultata al mio esame, neanche in maniera così limitata come ultimamente è stata ammessa dal Warburg [2].

L'accrescimento, talora considerevole, del caule è strettamente legato al lento aumento in dimensioni della regione apicale. Contribuisce in certo modo ad aumentare lo spessore del caule la divisione di numerose cellule parenchimatiche del cilindro centrale, per costituire i fasci che collegano il sistema conduttore delle radici con quelle del caule.

Per quanto riguarda la regione apicale del caule, ho trovato che all'ascella di ciascuna bozza fogliare si sviluppa prestissimo una gemma contrariamente a quanto sostiene il Warburg [3]. Anzi ho potuto constatare che due gemme all'ascella di due foglie sovrapposte non trovansi sullo stesso diametro, ma divergono un pochino l'una dall'altra. La qual cosa conferma l'idea di Schumann, cioè che la lieve deviazione dalla divergenza $^1/_3$ nelle

(1) Mangin L.: *Origine et insertion des racines adventives et modifications corrélatives de la tige chez les Monocotylédones*. Ann. Sc. Naturelles. Bot. Série 6ᵉ, t. XIV, 1882.

(2) Warburg O.: *Pandanaceae*. Das Pflanzenreich herausgegeben von A. Engler. IV, 9, 1900.

(3) Loc. cit., pag. 3.

foglie di *Pandanus* si origina già nell'apice e non posteriormente come ammette lo Schwendener.

Anche la foglia nei *Pandanus* offre per molti riguardi allo studioso un grande interesse. Speciale ad es. è la struttura del fascio vascolare, dal lato esterno del quale la porzione cribrosa è tutt'altro che ridotta e resa irriconoscibile, come ammette il Warburg, tanto da spingerlo ad adottare l'idea del Van Tieghem, cioè che la porzione cribrosa sia invece sviluppata dal lato interno del fascio [1]. Dal lato interno, secondo le mie osservazioni, non v'è che parenchima vascolare; invece la porzione cribrosa, benchè frazionata fino all'isolamento dei singoli tubi cribrosi, trovasi dal lato esterno del fascio ed è abbondante. Il frazionamento non è mica prodotto secondariamente per schiacciamento dei tubi cribrosi da parte delle fibre sclerenchimatiche circostanti, ma è originario, poichè già fin dalla differenziazione del fascio dal cordone di procambio, i tubi cribrosi si sviluppano lontano l'un dall'altro. Quindi non è neanche vero quel che dice il Warburg che la porzione cribrosa evidente nei giovani fasci, diventi irriconoscibile nei fasci adulti. In questi ultimi non scompaiono che i tubi cribrosi più vecchi, come del resto succede per tutti i fasci.

A permettere lo scambio fra i tubi cribrosi, isolati nel potente complesso di fibre sclerenchimatiche, si presentano di tanto in tanto nei fasci fogliari degli ammassi talvolta considerevoli di corti e grossi elementi cribrosi che modificano profondamente l'aspetto del fascio stesso.

In parecchie specie (*Pandanus cuspidatus*, *amaryllidifolius*, *tenuifolius*, *Van Geerti*) ho osservato alla base della foglia lo sviluppo enorme che possono assumere le cellule del parenchima vascolare situato dal lato interno dei fasci, contro le primane. In seguito a tale accrescimento vengono schiacciati numerosi tracheidi. Presentandosi contemporaneamente molto spesso anche dei tilli nei tracheidi più grossi, io penso che le ipertrofie delle cellule del parenchima vascolare e i tilli abbiano per ufficio di ostruire i fasci e di coadiuvare alla caduta della foglia.

Gli assi delle infiorescenze, che sono la diretta continuazione dei cauli vegetativi, perchè provengono dalla differenziazione dell'apice di questi, non presentano i caratteristici complessi vascolari; posseggono invece oltre ai fasci collaterali numerosi e piccoli fasci semplici cribrosi, che corrono da un fascio collaterale all'altro, mettendosi in rapporto con la porzione cribrosa di essi.

Alla periferia del cilindro centrale, contrariamente alla regola per gli scapi ed assi fiorali delle Monocotiledoni, manca l'anello di elementi ispessiti e lignificati, che spesso ingloba i fasci più esterni e delimita molto nettamente il cilindro centrale medesimo dalla corteccia. Dimodochè il pa-

[1] Loc. cit., pag. 12 e fig. 4, VI.

renchima fondamentale d'una regione trapassa in quello dell'altra senza alcuna modificazione.

Quanto alle radici, che, a preferenza degli altri organi, hanno maggiormente fermata l'attenzione degli autori precedenti, credo utile osservare che mai ho notato nei grossi fasci all' interno del cilindro centrale, come ammettono il Gillain (1) ed il Warburg (2) per la maggior parte delle specie, assenza di gruppi cribrosi, i quali dunque non solo esistono sempre, ma sono anche in perfetto equilibrio col numero dei gruppi vascolari, a tal punto che generalmente ad un determinato numero di questi corrisponde un egual numero di gruppi cribrosi. Gli uni e gli altri spesso si associano alla periferia dei grossi fasci per offrire il punto di attacco ai fasci delle radici secondarie, i quali, come ho detto, in luogo di arrestarsi alla periferia del cilindro centrale vi penetrano profondamente.

Come nel caule, la complicata struttura del cilindro centrale delle radici è in intimo nesso col particolar modo d' inserzione delle radici secondarie.

Le singole particolarità, alle quali per ogni organo abbiamo accennato, si mantengono così fedeli e costanti nelle numerose specie di *Pandanus*, da spingerci a considerare questo genere, almeno dal punto di visto dell' intima sua struttura, come uno dei meglio definiti e naturali per le Monocotiledoni. Il Solms (3) invece asserisce nella sua monografia sulle *Pandanacee*, che probabilmente col tempo risentirà la necessità di scomporre il genere *Pandanus* in parecchi altri generi, appunto per le numerose sostanziali differenze che si presentano nelle parti fiorali.

Se per la sistemazione di un genere i caratteri desunti dagli organi fiorali sono i più rilevanti, non si può negare importanza anche alle particolarità anatomiche, specialmente quando si presentano così costanti come nei *Pandanus*. In una futura revisione di questo genere non dovranno perciò essere trascurate, come è stato fatto finora.

(1) Gillain G.: *Beiträge zur Anatomie der Palmen und Pandanaceenwurzeln.* Bot. Centralblatt. Bd. 88, 1900, pag. 410.

(2) Warburg, loc. cit., pag. 7.

(3) Solms Laubach H.: *Pandanaceae* in: Engler und Prantl, *Die natürlichen Pflanzenfamilien.* II Teil Abt. I, pag. 190.

Patologia. — *La glandola tiroide nei fanciulli delle scuole di Roma e dei paesi ad endemia gozzo-cretinica* [1]. Nota di U. Cerletti e G. Perusini, presentata dal Socio prof. B. Grassi.

Troppe ipotesi si sono fatte e si vanno facendo sulla etiologia e sulla patogenesi del gozzo endemico e del concomitante cretinismo, senza che una corrispettiva serie di fatti bene osservati e rettamente interpretati ne giustifichi la creazione. Ciò valga in special modo riguardo alle pubblicazioni di questi ultimi anni, poichè, da dieci anni, circa, a questa parte, le questioni circa il gozzo e il cretinismo endemici hanno preso un'impostazione affatto nuova, soprattutto mercè due importantissime acquisizioni della scienza, ossia, da un lato, le nuove conoscenze sulle funzioni dell'apparecchio tiro-paratiroideo, acquistate e per la via sperimentale e per la via clinica, e, dall'altro, la possibilità d'una differenziazione diagnostica tra l'idiozia ed il cretinismo.

La nuova impostazione delle questioni relative al gozzo e al cretinismo endemici, reclamata da queste nuove conoscenze, ha fatto sì che tutto l'ampio materiale d'osservazione raccolto dai precedenti autori, non sia utilizzabile che in minima parte, e soltanto dopo una severa e difficile epurazione critica.

Non abbiamo temuto perciò di venir tacciati di essere affetti da delirio riformatorio, quando, accingendoci allo studio d'alcune questioni circa il gozzo ed il cretinismo endemici, ci siamo proposti esplicitamente di raccogliere, innanzi tutto, *ex novo* un materiale d'osservazione personale, completo ed ampio per quanto ce lo permettevano i nostri privati mezzi morali e materiali. Fin dalle prime nostre Memorie sull'argomento, noi abbiamo creduto che, più che la costruzione di nuove teorie ed ipotesi, fosse nostro primo dovere di registrare analiticamente il maggior numero di fatti possibile, e, ancor oggi, più che mai convinti che, in proposito, la scienza non sia che ai primi passi d'un lungo e faticoso cammino, crediamo di far utile cosa riportando semplicemente osservazioni, fatti, cifre, ben sapendo che soltanto in capo al faticoso cammino dello sperimento e dell'osservazione si potranno sperare alfine risultati attendibili.

Noi abbiamo voluto esaminare le condizioni della glandola tiroide nei fanciulli che frequentano le scuole elementari dei paesi dove esiste la endemie del gozzo e del cretinismo e confrontare i risultati di questa ricerca

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto Psichiatrico della R. Università di Roma diretto dal prof. A. Tamburini. Marzo 1906.

con quelli di un'analoga ricerca sopra gli scolari di località immuni dalle dette endemie.

Il metodo seguito per l'esame della tiroide è l'unico che ci faccia accessibile quest'organo nel vivo ed è costituito dalla ispezione e dalla palpazione.

Circa il valore dei reperti sulla tiroide ottenuti con la palpazione, crediamo di averne già trattato a sufficienza in precedenti nostre Memorie (1-2).

Noi siamo convinti che reperti di osservatori diversi non siano assolutamente paragonabili fra di loro, contenendo essi, per forza di cose, troppa variabilità subbiettiva sia nella tecnica che nell'apprezzamento. Ma, se i reperti di varia fonte non sono utilizzabili per confronti, lo sono indubbiamente i dati raccolti da uno stesso osservatore, il quale si sia uniformato sempre alla stessa tecnica ed agli stessi criterî d'apprezzamento. È quanto noi abbiamo cercato di raggiungere in questa ricerca.

Già durante le nostre campagne di studî sul cretinismo endemico, per la quotidiana esperienza nella palpazione della tiroide negli innumerevoli soggetti che diretttamente o indirettamente potevano interessarci per le nostre ricerche, ci eravamo fatta una norma convenzionale per giudicare e registrare le condizioni della glandola tiroide, norma di cui ci siamo giovati, con soddisfacente accordo di giudizio, nei nostri quotidiani esami. Questa norma noi abbiamo applicato alla presente ricerca, nella quale l'uno e l'altro di noi ha eseguito la palpazione di ciascun soggetto, risultandone d'ambo le parti giudizi siffattamente concordi, da richiedere ben raramente la riprova e la discussione.

Ponendo d' innanzi a noi il soggetto ritto in piedi e col dorso a noi rivolto, si appoggiavano i pollici alla parte inferiore della nuca e, con i polpastrelli delle altre quattro dita si scorreva a più riprese sulla linea mediana anteriore del collo, dapprima, e, di poi, sulle parti laterali, cercando di scostare cautamente di lato i margini mediali dei muscoli sterno-mastoidei. Fissati, in secondo tempo, i polpastrelli delle quattro dita, prima sulla linea mediana delle cartilagini tiroide e cricoide e della trachea, quindi sulle due depressioni laterali all'apparecchio laringo-tracheale, s'invitava il soggetto a compiere più volte l'atto della deglutizione. Con questi artifizi si cercava di prender nozione della posizione, della forma, del volume e della consistenza della tiroide, sia nel suo istmo che sui suoi lobi.

Nell'ispezione avevamo tenuto già conto, naturalmente, della forma complessiva del collo, delle condizioni del triangolo compreso fra i rilievi dei muscoli sterno-mastoidei, del reticolo venoso superficiale sul collo e sulla sommità dello sterno, ecc.

(1) Cerletti e Perusini, *Studî sul cretinismo endemico*, parte Iª (Annali dell'Istit. Psichiatrico di Roma, 1904, vol. III, fasc. II, pag. 18 e seg. dell'estr.).

(2) Cerletti e Perusini, *Sopra alcuni caratteri antropologici descrittivi nei soggetti colpiti dall'endemia gozzo-cretinica. Studî sul cretinismo endemico* parte IIª (Annali dell'Istit. Psichiatrico di Roma, 1905, vol. IV, pag. 98 dell'estr.).

Oltre all'esame metodico della tiroide, per ciascun soggetto abbiamo eseguito inchieste ed osservazioni atte a rispondere al questionario seguente, contenuto nella scheda allo scopo redatta:

1) Nome, cognome,
2) Sesso,
3) Età,
4) Luogo di nascita,
5) Luogo di nascita del padre,
6) Luogo di nascita della madre,
7) Eventuali cambiamenti di residenza,
8) Antecedenti morbosi nel soggetto (Mestruazioni?)
9) Note somatiche (eventualmente sintomatologia tiroidica),
10) Reperto all'ispezione e alla palpazione della tiroide.

La nostra esperienza nella palpazione della tiroide nei fanciulli normali ci ha indotto a suddividere le differenze dei reperti in tre categorie o tipi:

I. *Tiroide non palpabile*: in quei casi, in cui, alla palpazione, sia superficiale che profonda, ed, a mal grado dei movimenti di deglutizione del soggetto, non si riesca a percepire al tatto, nè al di sotto delle due sporgenze costituite dalla cartilagine tiroidea e dalla cricoide, nè nelle regioni laterali alle dette cartilagini, alcun rilievo, alcun corpo *sicuramente* differenziabile dai tessuti molli delle regioni anteriore e laterale del collo.

II. *Tiroide palpabile*: in quei casi, in cui ad una palpazione accurata si riesce *appena* a percepire con sicurezza al tatto la tiroide nei suoi lobi o anche semplicemente nel suo istmo.

III. *Tiroide facilmente palpabile*: nei casi in cui facilmente e senza speciale indugio, alla palpazione si percepisce sotto i polpastrelli delle dita il corpo tiroide ben distinto dagli altri tessuti.

Questi tre tipi, secondo la nostra suddivisione, rientrano tutti nell'ambito del normale. Un'accentuazione del tipo III, in cui all'ispezione già si nota un'abnorme sporgenza della parte anteriore mediana del collo, e, alla palpazione, si percepisce distintamente la tiroide per l'istmo sporgente a mo' di rilievo trasversale e per i lobi di volume aumentato, rientra nei tipi delle tiroidi lievemente ipertrofiche, di cui parleremo più avanti.

Ripetiamo che i limiti di questa suddivisione hanno un carattere affatto subbiettivo e traggono valore soltanto dal fatto che sono stati applicati sempre con gli stessi criterî [1].

[1] La prima obbiezione è qui rappresentata dalla presenza del gozzo intratoracico, questione cui ci riferiamo più sotto, rimandando, d'altronde, ai lavori del Minnch (*Das Kropfherz*, etc. Leipzig, Deuticke 1904) e del Cadet (*Contrib. à l'étude des goîtres intrathoraciques*, Lyon, Storck, Thèse 1905) per quanto riguarda la coincidenza, rarissima, di

Abbiamo esaminato le tiroidi di 256 fanciulli delle scuole elementari di Roma [1] (scuole comunali di piazza Rusticucci e di Borgo S. Spirito), dei quali 152 maschi e 104 femmine, dell'età fra i 6 ed i 15 anni.

Applicando ai risultati dei nostri esami la suddivisione sopra esposta, otteniamo la seguente tabella complessiva:

TABELLA I.

	Maschi e femmine n. 256	
	cifre assolute	percentuale
Tiroide non palpabile	33	12,5
" palpabile	180	70,3
" facilmente palpabile. . . .	40	15,6
Lieve ipertrofia [2]	3	1,1

Risulta da questa tabella che la maggioranza degli scolari di Roma (70 %) presentano la tiroide appena palpabile: aggiungendo a questa cifra quella che indica le tiroidi non palpabili, avremo che l'82,8 % degli scolari romani, vale a dire la grande maggioranza, presenta una tiroide di volume relativamente molto piccolo, rendendosi essa o appena o per nulla percettibile alla palpazione.

Dividendo i soggetti esaminati a seconda del sesso, otteniamo la

---

un gozzo intratoracico con un reperto negativo della porzione accessibile della glandola tiroide. In quanto all'ipotrofia ed all'assenza totale del corpo tiroide, non possiamo certo qui entrare in particolari. L'atiroidia, a nostro modo di vedere, non è diagnosticabile nel vivo: l'ipotrofia, di cui molto si è abusato, se anche fosse riconoscibile nel vivo, fatto di cui dubitiamo assai, non avrebbe grande valore di fronte al principio universalmente riconosciuto che la piccolezza di un organo è lungi dal deporre per la sua ipofunzione. In altre parole, ciò che qui dovrebbe guidarci sarebbe la funzionalità, un concetto che, mentre sarebbe altamente desiderabile potesse venire sostituito in ogni nostra ricerca al concetto morfologico, è, purtroppo, nella pratica e nel caso speciale, inapplicabile.

(1) È nostro gradito dovere di ringraziare pubblicamente il direttore sig. Leoni e la direttrice sig.ª Michetti, per il cortese aiuto prestatoci più volte nel corso delle nostre ricerche.

(2) In quanto alle tre tiroidi lievemente ipertrofiche, diremo subito ch'esse furono riscontrate in due maschi e una femmina.

Uno dei maschi, di anni 11, nato a Roma, di genitori ignoti, è un semi-deficiente; presenta ipertrofia delle tonsille. L'altro, di anni 11, è nato a Roma, di padre piemontese (?), la madre è di Iesi; presenta le gote a luna piena, floscie (*bouffissure*). La femmina, di anni 12, è nata a Paluzza (Udine), non è mestruata; i genitori ambedue di Paluzza (regione gozzigena). Tutti risiedono a Roma da circa 8 anni.

TABELLA II.

	Maschi n. 152		Femmine n. 104	
	cifre assolute	percentuale	cifre assolute	percentuale
Tiroide non palpabile . .	21	13,8	12	11,4
» palpabile	100	65,8	80	76,9
» facilmente palpabile.	29	19,0	11	10,5
Lieve ipertrofia	2	1,3	1	0,9

Da questa tabella risulta che sono un poco più frequenti nei maschi che nelle femmine le tiroidi voluminose, fatto questo che acquista maggior valore considerando che 11 femmine sono già mestruate [altre si trovano nel periodo prepuberale, in cui stanno per stabilirsi le mestruazioni], mentre sono noti gl'intimi rapporti che corrono tra l'apparizione dei flussi mensili e il volume della tiroide. A questo riguardo, abbiamo redatto una tabella in cui sono riportati i reperti delle fanciulle già mestruate.

TABELLA III [1].

Ragazze mestruate n. 11.

Tiroide non palpabile	1
» palpabile	5
» facilmente palpabile . . .	5

Le cifre sono esigue, nondimeno ci sembra si possa ragionevolmente inferirne la riprova della legge fisiologica d'una maggiore attività della tiroide nelle donne, in cui si sono stabilite le mestruazioni.

Date le lievi differenze per cui si distinguono questi reperti, che, come abbiamo visto, salvo casi che si posson dire eccezionali, rientrano tutti nel normale, è probabile che qualche inesattezza sia incorsa nella loro determinazione. Ora l'errore, inevitabile in ogni ricerca in cui, come in questa, sia tanto di variabilità subbiettiva, può, se mai, neutralizzarsi soltanto mediante serie numerose d'osservazioni, e noi crediamo che le cifre delle precedenti tabelle siano a ciò sufficienti: ma le nostre serie diverrebbero troppo esigue dove volessimo suddividerle ancora secondo l'età dei soggetti, variante, come abbiamo detto, tra i 6 e i 15 anni, e per ciò vi rinunziamo, ritenendo che i risultati non ci autorizzerebbero a nessuna ragionevole conclusione.

[1] Dobbiamo questi dati alla inchiesta cortesemente esperita per noi dalla gentilissima direttrice delle scuole femminili sig.ª Michetti.

Frattanto le tabelle suesposte sono sufficienti come termine di confronto fondamentale per i dati ben più numerosi raccolti nei paesi colpiti dall'endemia gozzigena,

Abbiamo eseguito le nostre indagini in proposito, nella bassa Valtellina e nella valle del Mera, visitando specialmente le scuole elementari di Colico, Villatico, Curcio, Campovico, Morbegno, e l'asilo infantile di Chiavenna. In totale, abbiamo esaminato 488 fanciulli dell'età fra i tre e i quindici anni.

La tecnica per l'esame della tiroide fu identica a quella eseguita per l'esame nelle scuole romane, e identici i criterî per la determinazione dei tipi normali.

In quanto ai tipi patologici che abbiamo riscontrato, li abbiamo divisi nelle tre categorie seguenti:

I. *Lieve tumefazione*: nei casi in cui, all'ispezione, il triangolo compreso fra i muscoli sterno-mastoidei presenta soltanto una leggera sporgenza e alla palpazione si percepisce distintamente la tiroide con i due lobi ingranditi e con l'istmo sporgente sulla linea mediana; il tutto di consistenza molle o dura-elastica o con speciali modalità che distingueremo in appresso.

II. *Collo ad anfora*: nei casi in cui, all'ispezione, il collo sia di fronte che di profilo, presenta una ben visibile dilatazione in corrispondenza del terzo inferiore. Alla palpazione la tiroide presentasi evidentemente tumefatta *in toto*, come vedremo, a tipo diffuso-molle, ovvero a tipo duro-elastico.

III. *Gozzo*: nei casi in cui la palpazione fa percepire veri e proprî noduli di consistenza variabile, ma per lo più duro-elastici. L'ispezione, in molti casi, non sempre, è di per sè sufficiente per porre la diagnosi. In questa categoria abbiamo fatto rientrare i casi in cui presentavasi un solo nodulo ben distinto, fino a quelli in cui vi era un vero grappolo di nodi di diversa consistenza e di vario volume. Notiamo subito che i gozzi penduli, molto voluminosi, sono piuttosto rari nei fanciulli.

Riassumendo i dati raccolti nelle scuole elementari, soltanto sopra fanciulli dell'età dai 6 ai 14 anni, otteniamo la seguente

Tabella IV.

	Maschi e femmine n. 416	
	cifre assolute	percentuale
Tiroide normale	107	25,6
» patologica (ipertrof.) . . .	309	74,4

e, specificando queste cifre secondo i varî tipi normali e patologici più sopra stabiliti, otterremo la

TABELLA V.

		Maschi e femmine n. 416	
		cifre assolute	percentuale
Normali . .	Tiroide non palpabile . .	1	0,24
	» palpabile	35	8,41
	» facilmente palpabile.	71	17,00
Patologiche	Lieve tumefazione	136	32,7
	Anfora	111	26,6
	Gozzo	62	15,00

Tre quarti, adunque, degli scolari della bassa Valtellina presentano la tiroide patologicamente ipertrofica, dalle forme di lieve tumefazione fino alle varie forme di gozzo. Il confronto fra il 74,4 % di tiroidi patologiche riscontrate negli scolari valtellinesi e l'1,1 % verificato nelle scuole di Roma, ci sembra abbastanza eloquente perchè abbia bisogno di commento.

Il fenomeno ha evidentemente un riscontro anche nelle proporzioni dei tipi di tiroide normale, risultante dalla

TABELLA VI.

Tiroidi normali [1]

	Scuole di Roma n. 253	Scuole valtellinesi n. 107
	percentuale	percentuale
Tiroide non palpabile . . .	13,00	0,9
» palpabile.	71,1	32,7
» facilmente palpabile .	15,7	66,3

dalla quale risulta la notevole prevalenza nei fanciulli valtellinesi, delle tiroidi facilmente palpabili, ancor rientranti nei limiti normali.

Le proporzioni fra i tipi delle tiroidi *normali* non mutano sensibilmente dividendo i soggetti secondo il sesso.

TABELLA VII.

	Scuole di Roma		Scuole valtellinesi	
	Maschi	Femmine	Maschi	Femmine
Tiroide non palpabile . .	13,1 %	11,4 %	2,3 %	0 %
» palpabile	65,1 »	76,9 »	32,6 »	32,8 »
» facilmente palpabile	12,4 »	10,5 »	65,1 »	67,2 »

[1] Sono calcolate le tiroidi normali = 100.

V. C.

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª TRANSUNTI.
2ª MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — TRANSUNTI. Vol. I-VIII. (1876-84).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — RENDICONTI Vol. I-VII. (1884-91).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — RENDICONTI *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XV. (1892-1906). Fasc. 4°. 2° sem.
RENDICONTI *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIV. (1892-1906). Fasc. 1°-2°.
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VI. Fasc. 1°-6°.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII. Fasc. 1°.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

ERMANNO LOESCHER & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze.*

ULRICO HOEPLI. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 19 agosto 1906.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Pubblicazione bimensile. *Roma 2 settembre 1906.* N. 5.

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XV.° — Fascicolo 5°

2° SEMESTRE.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 2 settembre 1906.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 8 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei · qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell' art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all' autore. - *d*) Colla semplice proposta dell' invio della Memoria agli Archivi dell' Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall' art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica nell' ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messa a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 2 settembre 1906.

Fisica. — *Ricerche sperimentali sulla resistenza dei solenoidi alle correnti d'alta frequenza.* Nota del Corrispondente A. Battelli.

1. In un mio anteriore studio (¹) teorico, mi sono occupato della localizzazione delle correnti variabili alla superficie dei conduttori e son venuto alla conclusione che, per correnti alternate, la resistenza ohmica R di un filo avvolto a solenoide sta a quella R′ dello stesso filo disteso in linea retta, nel rapporto:

$$[1] \qquad \frac{R}{R'} = 2\pi\beta\sqrt{2}\sqrt[4]{\frac{\mu}{\sigma T}} \;(^2)\;;$$

dove β è un coefficiente costante dipendente dalla forma geometrica del solenoide; T è il periodo delle correnti; μ e σ sono rispettivamente la permeabilità magnetica e la resistenza specifica del filo.

Ad avvalorare sperimentalmente tale formola, per ciò che concerne la dipendenza da T, in mancanza di dati più copiosi, per allora mi sono limitato a riportare quei pochi che incidentalmente erano stati ottenuti in proposito alcuni anni or sono da me e dal dott. Magri (³). Nel frattempo mi sono affrettato ad ultimare altre misure consimili di cui adesso comunico i risultati.

(¹) R. Acc. dei Lincei, vol. XV, 1° sem. 1906, pag. 471 e 529.

(²) Debbo qui avvertire che nelle formole di pag. 537 per errore tipografico fu usata la lettera π invece della lettera μ. Oltre a ciò a pag. 536 nel 2° membro della formola $1+i=e^{\frac{\pi}{4}i}$ manca il fattore $\sqrt{2}$, e nel fare successivamente il valor medio del quadrato di I, è stato omesso il divisore 2. Conseguentemente la formola [9] di pag. 137 dev'essere sostituita con la presente formola [1]. Ciò però non altera menomamente le conclusioni allora stabilite.

(³) Mem. R. Acc. delle Scienze di Torino, 51, pag. 315.

2. I solenoidi da me usati erano costruiti con fili di rame. Ciascuno di essi era posto dentro uno speciale calorimetro (fig. 1) formato da un cilindro di vetro chiuso inferiormente e prolungantesi verso l'alto in un cannello di vetro a foro capillare. Ai due capi del solenoide erano saldati con saldatura di argento due elettrodi di platino lunghi circa 1 cm., i quali poi erano fissati a fuoco al cilindro di vetro. Il cannello capillare era piegato in cima a guisa di sifone e l'estremo libero di esso poteva farsi pescare dentro un bicchierino A, che serviva sia per il riempimento iniziale del calorimetro con toluolo, sia per impedire che — quando il calorimetro non era in uso — il toluolo per raffreddamento dell'ambiente si fosse abbassato al disotto del cannello capillare. Il bulbo cilindrico del calorimetro era tenuto verticalmente entro uno dei soliti isolatori a vuoto a doppia parete ed argentati, di quelli che comunemente servono come recipienti per l'aria liquida. L'argentatura mancava lungo due strettissime strisce longitudinali, che costituivano due finestre per l'ispezione diretta dell'interno e che, nel caso presente, avevano il vantaggio di impedire la formazione delle correnti di Foucault nello strato d'argento.

Fig. 1.

La comunicazione con l'esterno era fatta, all'elettrodo superiore per mezzo di un corto e flessibile cavo metallico, e all'elettrodo inferiore mediante un poco di mercurio nel quale pescava anche un nastro verticale di rame, come è indicato nella figura.

La circolazione dell'aria tra l'interno dell'isolatore a vuoto e l'ambiente, era impedita da alcuni batuffoli di lana che chiudevano la bocca dell'isolatore stesso. In tal modo la protezione dall'ambiente era molto superiore à quella che — a parità di condizioni — si aveva con gli apparecchi già adoperati da me e dal Magri nel citato lavoro.

Oltre a questi calorimetri a solenoidi, ne vennero anche adoperati due fatti alla stessa maniera e contenenti, invece del solenoide, un metro di filo disteso in linea retta da un estremo all'altro del tubo calorimetrico.

Anch'essi venivano protetti dall'ambiente per mezzo di un lungo isolatore a vuoto.

Le dimensioni dei vari calorimetri erano le seguenti:

Calorimetri a solenoide.

	Solenoide 1	Solenoide 2	Solenoide 3	Solenoide 4
Spessore del filo cm.	0,078	0,078	0,097	0,097
Diametro esterno delle spire cm. . .	1,52	1,52	1,72	1,72
Numero totale delle spire	188	104	163	91
Lunghezza del solenoide cm. . . .	24,5	25,0	24,5	24,5

CALORIMETRI A FILO RETTILINEO.

	Calorimetro 1	Calorimetro 2
Spessore del filo cm.	0,078	0,097
Lunghezza totale del filo cm . .	105	105

Qualche ora avanti il principio delle esperienze si abbassava il bicchierino A e, scaldando con le mani il bulbo cilindrico del calorimetro, si espelleva dall'estremo del cannello capillare una certa quantità di toluolo; indi si aspettava che il menisco del liquido nel cannello fosse disceso sino quasi alla base del medesimo, ed allora si cominciava l'esperienza.

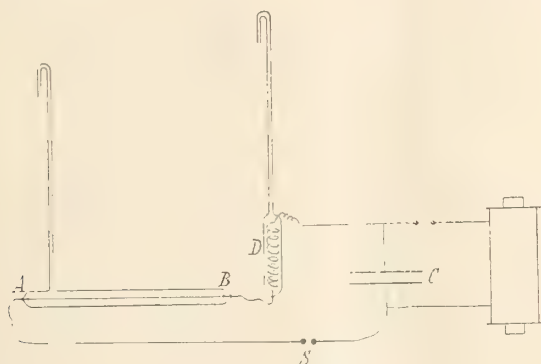



FIG. 2.

3. La disposizione generale degli apparecchi è rappresentata schematicamente dalla figura 2.

Un calorimetro a filo rettilineo AB ed uno a solenoide D formato con filo dello stesso spessore, erano posti in serie, e costituivano il circuito di scarica di un condensatore C. In tale circuito si facevano passare parecchie scariche consecutive, il cui numero si faceva variare da caso a caso, in maniera da aversi nei due cannelli capillari spostamenti di parecchi millimetri nel menisco liquido. Le letture delle posizioni di tale menisco erano fatte a distanza con un cannocchiale sopra una scala millimetrata tracciata su cartoncino e fissa al cannello. Esse si succedevano ad intervalli uguali di minuto in minuto; la produzione delle scariche si faceva avvenire tra due letture consecutive e generalmente durava circa 30 secondi.

Si teneva conto degli scambi di calore tra i calorimetri e gl' isolatori a vuoto, correggendo lo spostamento avvenuto in ciascun minuto in cui erano passate le scariche, col sottrarre (algebricamente) da esso la media dei due spostamenti che erano avvenuti nel minuto antecedente e nel susseguente. Come esempio di tali letture, riporto una serie di misure eseguite coi calo-

rimetri 1 ed I, disposti, come nella fig. 2, nel circuito di scarica di un condensatore a lastre di vetro.

La distanza esplosiva dello spinterometro S era di 2 mm.

Tempo in minuti	Numero di scariche avvenute nel minuto precedente	Spostamento del menisco		Spostamenti corretti del menisco	
		nel calorimetro a solenoide	nel calorimetro rettilineo	nel calorimetro a solenoide	nel calorimetro rettilineo
0	—	— 3.2	— 1,1	—	—
1	—	— 3,3	— 1,0	—	—
2	—	55,7	7,0	61,25	7,4
3	10	— 7,8	0,2	—	—
4	—	— 6,8	— 0,8	—	—
5	—	— 4,6	— 0,9	—	—
6	—	— 3.4	— 0,9	—	—
7	10	53,4	7,4	59,10	7,7
8	—	— 8,0	0,3	—	—
9	—	— 6,0	— 0,1	—	—
10	—	— 4,7	— 0,5	—	—
11	—	— 3,5	— 1,0	—	—
12	10	54,2	6,9	59,95	7,0
13	—	— 8,0	0,8	—	—
14	—	— 6,5	0,0	—	—
15	—	— 4,5	— 0,7	—	—
16	—	— 4,0	— 0,6	—	—
17	10	53,5	7,2	59,75	7,1
18	—	— 8,5	0,8	—	—
19	—	— 6,8	— 1,0	—	—
20	—	— 4,8	— 1,2	—	—
21	—	— 3,9	— 0,7	—	—
22	10	56,6	7,3	62,45	7,3
23	—	— 7,8	0,7	—	—
24	—	— 7,0	— 0,6	—	—
25	—	— 4,6	— 0,9	—	—
26	—	— 3,8	— 1,2	—	—
27	10	55,6	7,3	61,8	7,6
28	—	— 8,6	0,6	—	—
29	—	— 6,0	— 1,0	—	—
30	—	— 4,5	— 1,4	—	—

4. Nel corso di queste misure, allo scopo di rendere possibile il ricambio dei solenoidi in uno stesso calorimetro — poichè il difetto del metodo descritto era la poca speditezza — ho anche adoperato dei calorimetri ad aria, sopprimendo così il toluolo. Ciascuno di essi era semplicemente formato (fig. 3) da un isolatore a vuoto a doppia parete, chiuso in cima da un cappello di vetro pur esso a doppia parete, il quale sorreggeva per i suoi estremi uno dei solenoidi ed era sormontato da un sottile cannello di vetro *a*. Quest'ultimo comunicava per mezzo di un tubicino *b* (fig. 4) con un sensibilissimo manometro metallico costituito da una pila di scatolette, a superficie ondulata, $c, c', c'', c''', \ldots$ espressamente costruite, del genere di quelle che si trovano nei barometri registratori Richard. La pila era protetta dall'ambiente mediante un isolatore a vuoto.

Gli spostamenti verticali della scatola superiore del manometro venivano comunicati ad un piccolo peso P appoggiato sulla scatola medesima; questo — per mezzo di un filo di bozzolo (fig. 5) — trasmetteva i movimenti ad una leva BCD, sul cui asse MN, appoggiato sopra due prismi di acciaio, era

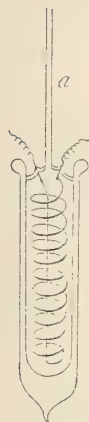
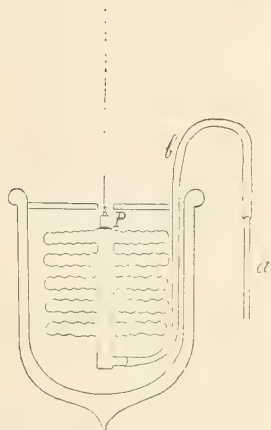
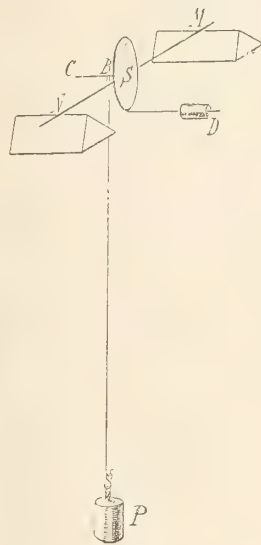



Fig. 3. Fig. 4. Fig. 5.

fissato uno specchio S destinato alla misura degli spostamenti per lettura a riflessione con cannocchiale e scala.

A titolo di esempio riporto qui una serie di determinazioni fatte col solenoide 1[bis], di dimensioni approssimatamente uguali a quelle del solenoide 1.

Tempi	Scintille	Letture	Deviazione	Deviazione corretta
0		397,9	—	—
1		397,9	0,0	—
2		397,8	—	—
3		397,7	—	—
4	5	397,2	+ 0,5	—
5		399,0	+ 8,2	8,4
6		390,0	— 1,0	—
7		390,3	—	—
8		390,3	—	—
9	5	390,3	0	—
10		381,1	+ 9,2	9,8
11	—	382,3	— 1,2	—
12		382,8	—	—
13		382,9	—	—
14	5	382,9	0	—
15		374,0	+ 8,9	9,4
16		375,0	1,0	—
17		375,5	—	—
18		375,5	—	—
19	5	375,5	0	—
20		366,2	+ 9,3	9,75
21		367,1	— 0,9	—
22		367,3	—	—
23		367,5	—	—
24		367,4	+ 0,1	—
25	5	359,0	+ 8,4	8,9
26		360,1	+ 1	—

Dal confronto di questa tabella con quella di pag. 220 risulta che gli apparecchi così costruiti, usati con speciali cure, presentano una sensibilità non superiore, ma soltanto comparabile a quella dei calorimetri a toluolo. Essi per altra parte, offrendo il vantaggio del rapido ricambio dei solenoidi, si prestavano a fare con sollecitudine il controllo dell'andamento del fenomeno.

5. Con questi mezzi ho fatto molte misure, variando il periodo di oscillazione delle scariche col variare la capacità elettrostatica posta nel circuito di scarica. A tale scopo disponevo dei seguenti condensatori che mettevo successivamente al posto indicato con C nella figura 2:

1°. Il condensatore — già sopra accennato — formato con 34 lastre di vetro coperte di stagnola e della capacità di circa 0,06 microfarady.

2°. Due condensatori ad aria aventi rispettivamente la capacità di 0,007976 e 0,007885 microfaraday. Essi vennero usati ora riuniti in quantità, ora riuniti in cascata.

3°. Un condensatore formato con una sola lastra di vetro delle dimensioni di quelle impiegate pel condensatore n. 1.

Potevo così per ogni solenoide far variare nel rapporto approssimato di 1 a 6 il periodo di oscillazione, realizzando in tutto 4 periodi distinti.

Nella tabella finale sono riassunti i risultati delle esperienze. In essa i numeri posti nelle colonne 3ª e 4ª sono le medie di numerose determinazioni, fra loro concordanti entro i limiti del 3 %.

Le quantità di calore sono misurate in una unità convenzionale che corrisponde al calore svolto in ciascun calorimetro da una corrente continua di $^1/_2$ ampère, attraversante il circuito per 30 secondi. Così, nel fare il quoziente fra i numeri di quelle due colonne, non entrano più in conto le lunghezze dei fili posti nel calorimetro a solenoide e in quello a filo rettilineo, e tale quoziente, registrato nella colonna 5ª, dà senz'altro il rapporto tra la resistenza R del rispettivo solenoide, e la resistenza che avrebbe il filo che lo compone se fosse disteso in linea retta.

Il periodo di oscillazione T, nel caso in cui il circuito di scarica era formato dal solenoide 1 e dal filo rettilineo I, è stato misurato direttamente, fotografando le scintille, col metodo dello specchio rotante, per ciascuno dei quattro condensatori che venivano posti nel circuito di scarica. Dai mutui rapporti dei quattro periodi relativi a questo caso, si è dedotto il valore dei rapporti dei corrispondenti 4 periodi relativi ai casi in cui si ripetevano le determinazioni, variando soltanto i calorimetri posti in circuito. La cognizione di questi rapporti poteva nel caso mio rimpiazzare quella, più laboriosa ad ottenersi, dei valori assoluti dei periodi medesimi, perchè a me bastava determinare, a meno di un coefficiente di proporzionalità, le espressioni registrate nell'ultima colonna. È così che, a conferma dei miei risultati

teorici, io non mi sono preoccupato che di verificare la costanza dell'espressione $\frac{R}{R'}\sqrt[4]{T}$, ma non il valore assoluto dell'espressione medesima.

Per questa ragione nella 2ª colonna i periodi sono dati a meno di fattori costanti K , K', K'', ...

Resistenze confrontate	Periodo di oscillazione delle scariche	Calore svolto nel solenoide	Calore svolto nel filo rettilineo	$\frac{R}{R'}$	$\frac{R}{R'}\sqrt[4]{T}$
1 con I	$8,2 \times 10^{-6}$	2,01	1,27	1,58	$2,67 \cdot 10^{-\frac{3}{2}}$
	$4,5 \times 10^{-6}$	2,04	1,15	1,77	$2,59 \cdot 10^{-\frac{3}{2}}$
	$2,3 \times 10^{-6}$	2,09	1,03	2,00	$2,50 \cdot 10^{-\frac{3}{2}}$
	$1,4 \times 10^{-6}$	2,76	1,20	2,30	$2,51 \cdot 10^{-\frac{3}{2}}$
2 con I	$8,2 \times K$	1,56	1,30	1,20	$2,03 \sqrt[4]{K}$
	$4,5 \times K$	1,43	1,10	1,30	$1,89 \sqrt[4]{K}$
	$2,5 \times K$	1,89	1,22	1,55	$1,91 \sqrt[4]{K}$
	$1,4 \times K$	1,57	0,94	1,67	$1,82 \sqrt[4]{K}$
3 con II	$8,2 \times K'$	2,20	1,43	1,54	$2,60 \sqrt[4]{K'}$
	$4,5 \times K'$	1,70	0,97	1,75	$2,55 \sqrt[4]{K'}$
	$2,5 \times K'$	1,91	0,95	2,01	$2,47 \sqrt[4]{K'}$
	$1,4 \times K'$	2,68	1,14	2,35	$2,56 \sqrt[4]{K'}$
4 con II	$8,2 \times K''$	1,27	1,08	1,18	$2,00 \sqrt[4]{K''}$
	$4,5 \times K''$	1,25	0,94	1,33	$1,94 \sqrt[4]{K''}$
	$2,3 \times K''$	1,73	1,18	1,47	$1,69 \sqrt[4]{K''}$
	$1,4 \times K''$	1,67	0,98	1,71	$1,86 \sqrt[4]{K''}$

Osservando i numeri dell'ultima colonna si vede che la proporzionalità del rapporto $\frac{R}{R'}$ alla radice quarta della frequenza può ritenersi verificata con un'approssimazione vicina a quella che si può richiedere in siffatte misure sperimentali.

È probabile che lo smorzamento delle oscillazioni complichi notevolmente il fenomeno ed impedisca una migliore concordanza tra la teoria e l'esperienza.

Fisica. — *Studî di radioattività.* Nota del Corrispondente A. Battelli e di A. Occhialini e S. Chella.

1. Qualche anno addietro intraprendemmo una serie di ricerche sulla radioattività delle acque e dei gas di varî luoghi della Toscana; ma da parecchio tempo la nostra attenzione venne sopratutto fermata sullo studio dei gas emananti dalle acque di S. Giuliano, per la straordinaria azione radioattiva che essi ci rivelarono.

Purtroppo questo studio esige mezzi superiori a quelli finora consentiti al nostro laboratorio, e per ciò non abbiamo potuto sul momento condurlo fino alla meta ultima che ci siamo proposta. Tuttavia le conclusioni alle quali siamo giunti ci sembrano tanto notevoli, da indurci a pubblicarle in questa Nota preventiva.

Le acque di S. Giuliano, per la temperatura alla quale sgorgano e per i materiali che contengono disciolti ritenute per secolare tradizione curative, sembrano avere origine molto profonda. Esse scaturiscono da alcune polle situate in vicinanza del paese di S. Giuliano e sono distribuite in due stabilimenti balneari; si raccolgono dalle loro sorgenti naturali in apposite vasche alla temperatura di 40° C. circa, e abbandonano parte dei gas in esse disciolti in bolle rare e poco voluminose che gorgogliano attraverso la massa dell'acqua.

La composizione di queste acque fu determinata da varî chimici in varie epoche; nel 1850 fu analizzata dal prof. Piria, nel 1874 dall'Orosi e recentemente dal prof. Grimaldi del Laboratorio di Chimica del Municipio di Siena.

Le diverse analisi indicano una composizione quasi costante di queste acque nell'intervallo di 50 anni: quella del prof. Grimaldi, eseguita nel 1900, dà per il contenuto in gas disciolti in un litro d'acqua:

Anidride carbonica . . .	cc. 84,65
Ossigeno	" 3,13
Azoto	" 12,22

In questa analisi i gas sono stati estratti dall'acqua mediante l'ebullizione; ma il gas che si sviluppa spontaneamente nell'atto in cui l'acqua scaturisce dalle polle ha una composizione ben diversa. Secondo l'Orosi infatti esso contiene sopra un litro di miscuglio:

Anidride carbonica	cc. 130
Ossigeno	" 40
Azoto	" 830.

2. I nostri saggi di radioattività furono iniziati col noto metodo elettroscopico dei sigg. Elster e Geitel.

Per precisare le condizioni in cui vennero eseguite le nostre esperienze e per rendere possibili i confronti delle nostre misure con quelle di altri esperimentatori, ci sembra utile notare espressamente che l'elettroscopio era del tipo Exner a foglia d'oro con un dispersore cilindrico rinchiuso in una campana di zinco. L'elettroscopio così montato aveva una capacità di circa 25 unità elettrostatiche.

Lo stesso apparecchio serviva alle misura della radioattività del gas e di quella dell'acqua: per misurare la radioattività del gas non si faceva altro che far circolare quest'ultimo dentro la campana di zinco, la quale a tal uopo era munita di due rubinetti, uno di entrata e l'altro di uscita; per la misura della radioattività dell'acqua, si introduceva questa in un recipiente anulare che circondava l'asta del dispersore e posava sullo stesso sostegno che reggeva la campana di zinco.

La dispersione dell'acqua dei due stabilimenti balneari è stata misurata introducendo nell'apparecchio $^1/_2$ litro d'acqua, ed è stata trovata in media di 55 Volta per ora.

Introducendo invece circa 10 litri di gas nella campana dell'elettroscopio, si ebbe in media una dispersione di 1200 Volta per ora.

Se si pensa che secondo l'analisi surriferita nel mezzo litro d'acqua sottoposto all'esperienza sono contenuti circa 50 cc. di gas, e che questi introdotti soli nell'apparecchio avrebbero dato una dispersione di 60 Volta per ora, troviamo che la radioattività dell'acqua è tutta da attribuirsi al gas che essa contiene disciolto.

Data la grandissima radioattività di queste acque, ci sembrò importante fare un'analisi, la quale potesse darci qualche indicazione sulla natura del materiale che provocava la radioattività stessa.

3. Anzitutto era facile riconoscere se la radioattività fosse dovuta a torio, o ad attinio; poichè, tenendo conto del fatto che le emanazioni di questi elementi non durano che pochi minuti, bastava lasciar soggiornare il gas nel gasometro per circa mezz'ora per essere sicuri che esso non dovesse contenere più gli elementi predetti. E siccome dopo un tal tempo il gas invece conservava intatta la sua radioattività, questa non poteva essere dovuta che ad emanazione di radio o a quella di qualche elemento sconosciuto.

Per decidere su questo punto non restava che studiare la legge di decremento dell'attività del gas e quella della radioattività indotta sui corpi metallici, e confrontarle con le leggi analoghe relative al radio.

Per lo studio della legge di decremento dell'attività del gas si operava nel modo seguente: dopo aver accumulato in un gasometro una certa quan-

tità di gas, se ne misurava la dispersione giorno per giorno introducendolo nella campana dell'elettroscopio in quantità determinata (circa 1000 cm^3).

I risultati di una determinazione sono riportati nella seguente tabella:

Età del gas	Dispersione del gas in Volta per ora
$1^g\ 1^h$	786
$2^g\ 2^h$	611
$2^g\ 23^h$	501
$3^g\ 18^h$	454
$6^g\ 16^h$	316
$7^g\ 14^h$	288
$8^g\ 14^h$	253

La dispersione decresce col tempo secondo una legge rappresentata abbastanza bene dalla formula esponenziale

$$I = I_0\, e^{-\lambda t}$$

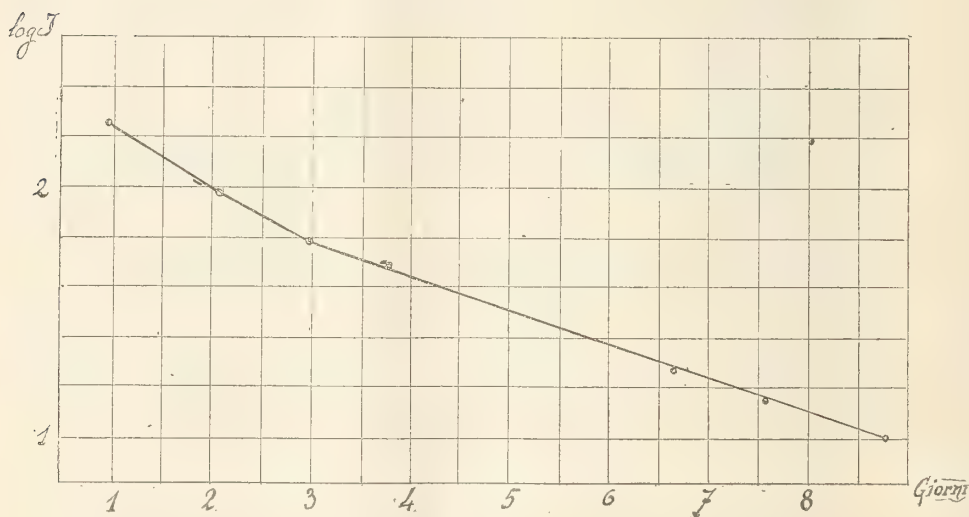



Fig. 1.

Infatti, portando come ascisse i tempi e come ordinate i logaritmi delle attività (dispersione in Volta per ora), si ottiene la linea tracciata nella fig. 1, che dal terzo giorno in poi assume un andamento sensibilmente rettilineo.

Non tenendo conto del tratto iniziale e considerando soltanto i valori compresi nel tratto della curva che ha andamento esponenziale, si trova che l'attività dell'emanazione radioattiva contenuta nel gas di S. Giuliano si riduce a metà in 6 giorni, mentre quella del radio si riduce a metà in 4 giorni. In altre parole, il valore della costante di tempo $\frac{1}{\lambda}$ dedotto dalla

formula precedente risulta di 8^g e 15^h, mentre quello della costante di tempo del radio è di 5^g e 13^h.

La radioattività indotta fu misurata in varî modi. Si incominciò col far soggiornare il gas dentro una campana metallica per circa mezz'ora, dopo di che si areava abbondantemente la campana stessa e si misurava la radioattività che le rimaneva; oppure si lasciava un dispersore metallico dell'elettroscopio sospeso per un giorno sopra una delle vasche a cui faceva capo la polla; o anche si attivarono pezzi di metallo mantenendoli ad alto potenziale negativo dentro una campana piena di gas raccolto dalle polle.

Fu anche tentato di radioattivare un pezzo di carbone messo come catodo

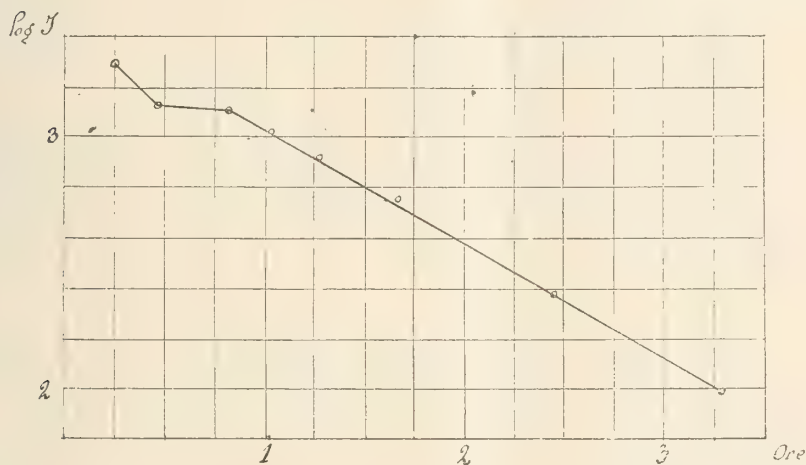



Fig. 2.

in un bagno d'acqua sottoposta ad elettrolisi, ma l'attività assunta in questo caso fu sempre troppo piccola per poter fare una misura attendibile della costante di tempo.

In tutti gli altri casi però le misure riuscirono bene e dettero sempre valori concordanti. Anche la radioattività indotta dopo qualche tempo decresce con legge esponenziale e si riduce a metà dopo 37 minuti, come si vede dalla fig. 2 relativa ad una determinazione, mentre quella dovuta al radio diviene metà dopo 28 minuti.

Ciò vale quanto dire che la costante di tempo $\frac{1}{\lambda}$ che si deduce dalla formula esponenziale

$$I = I_0 \, e^{-\lambda t}$$

è, per la radioattività indotta dai gas di S. Giuliano di 54 minuti, mentre quella del radio è di 41 minuti.

Altre determinazioni della radioattività indotta sono state fatte con gli stessi metodi, e si è sempre trovato per $\frac{1}{\lambda}$ un valore superiore a quello corrispondente al radio; e tutti i valori insieme danno una media che non differisce di più del 4 % dal valore delle singole determinazioni.

Prima di asserire che la costante di tempo dell'emanazione e della radioattività indotta delle acque di S. Giuliano sono diverse dai corrispondenti elementi del radio, abbiamo voluto accertarci che nessun errore sistematico si era introdotto nelle nostre esperienze. Per questo, gli stessi apparecchi furono adoperati per la misura della radioattività indotta da una soluzione di bario-radifero. Furono prese le stesse precauzioni e adoperati gli stessi metodi che avevamo seguito nelle misure precedenti; ma in questo caso trovammo che la radioattività del radio si riduceva a metà del valore dopo 28 minuti, conformemente a quanto avevano stabilito i Curie e Rutherford.

Possiamo dunque avere la completa sicurezza che le misure delle costanti di tempo dell'emanazione contenuta nelle acque di S. Giuliano e della radioattività indotta da questa, sono diverse da quelle che si osservano per il radio di quantità non attribuibili nè ad errori sistematici, nè ad errori di osservazione.

4. Riscontrata in modo così singolare la radioattività delle acque di S. Giuliano, ci accingemmo a studiarne l'emanazione radioattiva per vedere se presentasse proprietà atte a identificarla. Questa ricerca portava con sè parecchie difficoltà, perchè i gas disciolti nell'acqua non l'abbandonavano se non in quantità troppo piccola per lo scopo cui tendevamo, e perchè in massima parte erano costituiti da anidride carbonica che bisognava eliminare nel modo più completo.

Per estrarre i gas dall'acqua si ricorse dapprima al riscaldamento: l'acqua presa dalle polle era posta entro una caldaia ed era riscaldata fino quasi all'ebullizione, e i gas uscenti erano raccolti in un gasometro della capacità di circa un metro cubo, dopo essere stati liberati dal vapore d'acqua attraverso un serpentino refrigerante.

Il gas residuo era un miscuglio di anidride carbonica e azoto in cui la prima, secondo le analisi riferite più sopra, rappresenta il 90 % del volume totale.

Volendo condensare l'emanazione era necessario un ingente volume di gas, e la depurazione di questo dall'anidride carbonica per mezzo degli ordinarî processi di assorbimento coll'idrato sodico avrebbe portato una spesa considerevole.

Preferimmo quindi ricorrere, per questa separazione, a un metodo fisico, liquefacendo l'anidride carbonica per la massima parte e riserbando all'assorbimento sull'idrato sodico gli ultimi residui; e con ciò, come apparirà chiaro

in seguito, si realizzava anche il vantaggio di non far seguire al gas un cammino troppo lungo, ove, venendo a contatto con una considerevole quantità di materiali, poteva perdere le esigue traccie costituenti l'emanazione.

Per questo il miscuglio gassoso veniva compresso a 100 atmosfere dentro un recipiente di rame di piccola capacità mantenuto ad una temperatura inferiore a 20° C. A questa temperatura e a quella pressione l'anidride carbonica è liquida, e un indicatore apposito ne dà il livello nell'interno. Un rubinetto posto nel fondo di questo recipiente separatore permette di estrarre il liquido appena se ne è accumulata una discreta quantità. Il gas residuo è in prevalenza azoto, e le parti che ancora rimangono di anidride carbonica e di vapore acqueo si eliminano facilmente facendo gorgogliare il gas attraverso a una soluzione di idrato sodico e ad acido solforico.

5. Intanto era per noi di molta importanza poter decidere se l'emanazione radioattiva delle nostre acque era tale, da non rendere inutile il trattamento dei molti metri cubi di gas necessarî all'accumulazione della quantità di emanazione che si richiedeva per lo studio delle più specifiche proprietà.

Per avere un criterio su ciò, volemmo tentare in condizioni convenienti la condensazione della nostra emanazione sulla blenda di Sidot. D'altra parte per rivelare l'emanazione sopra il solfuro di zinco, data la sensibilità di questa sostanza, stimammo non necessaria la grande quantità di gas che si poteva liberare coll'ebullizione; per ciò al metodo d'estrazione già descritto, sostituimmo un altro metodo consistente nel portare il gas in un ambiente assai rarefatto e dopo parecchi tentativi riuscimmo a montare un apparecchio che funzionò sempre egregiamente. Nelle sue linee generali esso era costituito così: una pompa aspirava dalla polla l'acqua fino all'altezza di 8 metri circa dentro un recipiente di vetro R (fig. 3), nel quale essa abbandonava i gas per la rarefazione che ivi trovavasi. Il recipiente predetto era munito alla bocca di una ghiera di ottone G, nella quale si innestava un tubo di piombo *s* che all'altra estremità pescava nell'acqua della polla. La ghiera stessa era attraversata da due tubi *p* ed *f*, dei quali il primo si spingeva fino alla sommità del recipiente di vetro ed era collegato alla pompa di aspirazione, il secondo arrivava fino a metà dell'altezza del recipiente e immetteva dall'altra parte in un tino posto dentro una fogna ad un livello più basso dell'acqua della polla. Così l'acqua di mano in mano che arrivava al recipiente di vetro R si scaricava nella fogna lungo il tubo P, rinnovandosi continuamente.

Il gas depurato dall'anidride carbonica e dal vapore d'acqua, venne fatto passare nell'apparecchio a condensazione rappresentato nella fig. 4. In una provetta A spalmata nell'interno di blenda di Sidot e munita nella sua parte

superiore di una tubulatura laterale *a*, è introdotto un tubo di vetro *b* che, attraverso un tappo che chiude la provetta, arriva fino quasi al fondo di essa. L'apparecchio è immerso dentro l'aria liquida contenuta in un recipiente di Dewar C. Il gas entra pel tubo *b*, arriva fino al fondo della provetta e risale in quest'ultima per uscire dalla tubulatura *a*.

Ma l'emanazione alla temperatura dell'aria liquida si condensa e accumulandosi nella provetta finisce per dare alla blenda di Sidot una forte luminosità.

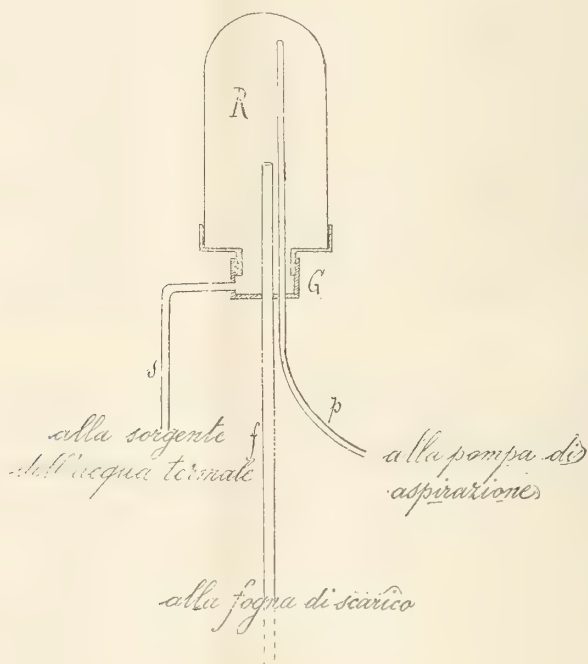



Fig. 3.

Tale luminosità appariva circa dopo due ore che il gas aveva cominciato a passare, e per tutto il tempo impiegato in questo lavoro di condensazione (circa 60 ore di seguito) cresceva continuamente e all'ultimo raggiungeva una intensità notevolissima, tanto da essere perfettamente visibile dai punti più lontani di una vasta sala e da permettere la lettura di un orologio posto vicino al tubo.

Un tubetto simile mantenuto nell'aria liquida conservava il suo splendore inalterato per molte ore. La diminuzione della luminosità del tubo era invece molto rapida allorchè si lasciava il tubo a temperatura ordinaria. In questo caso bastavano 20 minuti perchè ogni traccia di luminosità sparisse.

Insomma questa emanazione si presenta come un gas molto volatile e molto diffusibile.

6. La grande diffusibilità di questa emanazione si può constatare anche mediante un'altra esperienza suggeritaci dalle ricerche di Curie sopra l'emanazione del bromuro di radio puro.

Fu presa un'ampolla di vetro (fig. 5) munita di due bulbi A e B messi in comunicazione mediante un tubo di vetro. Ambedue i bulbi sono spal-

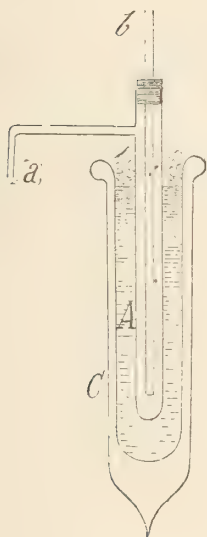
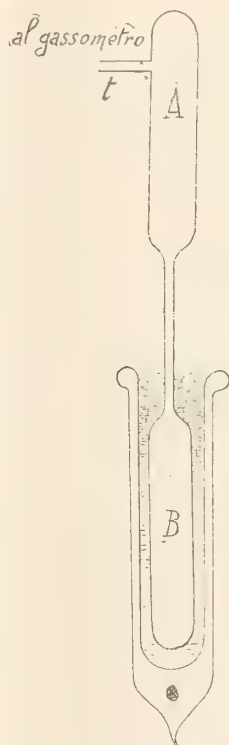



Fig. 4. Fig. 5.

mati di blenda di Sidot all'interno; quello superiore è munito di una tubulatura, mediante la quale si può mettere in comunicazione con un gasometro, l'altro è chiuso ed è mantenuto immerso nell'aria liquida.

Stabilita la comunicazione dell'apparecchio col gasometro contenente i gas estratti dalle acque, si vede, dopo circa un'ora, una luminosità incerta che dalla sommità del bulbo superiore si propaga in tutto il bulbo stesso invadendo il tubetto di comunicazione e dirigendosi verso il bulbo sottostante.

In capo a circa tre ore la luminosità del bulbo superiore ha raggiunto il suo massimo; essa è notevolmente più debole di quella vista nell'esperienza precedente, ma tuttavia è visibilissima. Però lo splendore è molto

vivo nel bulbo inferiore dove assume l'intensità già osservata nell'apparecchio di condensazione a corrente continua.

Evidentemente la concentrazione dell'emanazione gassosa era avvenuta in tutto il tubo, sebbene si fosse operata in maniera prevalente nella parte dell'apparecchio mantenuta a contatto con l'aria liquida.

7. Abbiamo voluto fare un confronto degli effetti ottenuti con questa emanazione e quelli dati dall'emanazione prodotta dalla soluzione di bario radifero menzionata più sopra.

La luminescenza in questo caso si rivelava con una rapidità un po' maggiore di quella ottenuta con la nostra emanazione; ma per quanto riguarda l'intensità della luce, le due emanazioni non presentavano all'occhio differenza sensibile.

In tutte le nostre esperienze abbiamo avuto cura di tenere gli apparecchi contenenti il solfuro di zinco al buio parecchie ore, prima di metterli in contatto con l'emanazione, e di operare sempre a luce molto debole, affinchè la luce esterna non comunicasse alla blenda di Sidot una luminosità non attribuibile all'emanazione.

Tuttavia crediamo che questa precauzione sia superflua, perchè abbiamo avuto modo di persuaderci che la blenda di Sidot, anche se preventivamente tenuta al sole, perde istantaneamente ogni luminosità appena portata alla temperatura dell'aria liquida.

8. Dalle ricerche precedenti possiamo concludere che la radioattività delle acque termali di S. Giuliano è dovuta a un materiale radioattivo molto energico che ha un'emanazione di caratteri simili a quella del radio, ma che si distingue da essa per la sua durata e per la durata della radioattività indotta sui pezzi metallici.

La tabella seguente mette a riscontro le caratteristiche del radio e quelle dei gas di S. Giuliano.

	$\frac{1}{\lambda}$	
	Per la radioattività indotta	Per l'emanazione
Radio	41	$5^g\ 13^h$
Gas di S. Giuliano . .	54	$8^g\ 15^h$

Questi risultati però non ci sembrano tali da condurre ad una conclusione sicura sopra la natura del materiale radioattivo, perchè l'analisi della radioattività fatta con lo studio delle leggi secondo le quali l'attività decresce col tempo, può dare indicazioni attendibili quando si tratti di materiali puri, non quando si considerino mescolanze di corpi radioattivi.

Per poter giungere a conclusioni precise è necessario associare a queste ricerche l'analisi spettrale dell'emanazione stessa e lo studio delle sue proprietà fisiche; le esperienze fatte fin qui ci assicurano che una ricerca in questo senso non può mancare di successo, quando venga affrontata con mezzi adeguati.

Ora ci stiamo disponendo per questa seconda parte dello studio e, i risultati di queste investigazioni ulteriori costituiranno l'argomento di una futura pubblicazione.

Patologia. — *Sopra alcune condizioni necessarie per aversi la scomposizione in vitro del virus rabido col mezzo del radio.* Sesta Comunicazione preventiva del Socio prof. Guido Tizzoni e del dott. Alessandro Bongiovanni.

In una precedente nostra comunicazione [1] noi abbiamo stabilito, che l'azione scomponente esercitata dal radio sul virus rabido in vitro, è dovuta solo alle emanazioni, e che le radiazioni non vi prendono alcuna parte. Infatti noi abbiamo provato che manca qualsiasi scomposizione del virus rabido fisso, il quale perciò conserva inalterata tutta la sua potenza, quando si escludono completamente le emanazioni e si sottopone l'emulsione di sistema nervoso alle sole radiazioni. Ciò abbiamo ottenuto nel modo più rigoroso possibile chiudendo ermeticamente l'apparecchio col radio in una scatoletta di piombo avente una apertura circolare in corrispondenza della superficie radiante, sulla quale era saldato con mastice a caldo un sottilissimo vetrino coprioggetti per il libero passaggio delle radiazioni.

Anche abbiamo rilevato in una recente Nota critica [2], che la scomposizione del virus rabido per opera del radio, avviene solamente sotto condizioni ben determinate; a riguardo delle quali ci limitammo a dire, in generale, che il dispositivo dell'apparecchio deve esser tale da permettere la minor dispersione delle emanazioni, che la emulsione di sistema nervoso, dato il debole potere di penetrazione delle emanazioni, deve esser quanto più sottile è possibile, meglio se filtrata per carta, finalmente che la colonna liquida contenente il virus deve avere la minor altezza e la maggior superficie possibile; ciò al fine di favorire il libero contatto fra le emanazioni e la poltiglia di sistema nervoso, in modo che nessuna parte di essa sfugga alla loro azione.

[1] *Intorno al meccanismo d'azione del radio sul virus rabido*, 5ª Comunicazione preventiva. R. Accad. delle Scienze di Bologna, Sed. 1° apr. 1906.

[2] *Intorno alla azione del radio sul virus rabido; una breve risposta ai nostri contradittori.* Gaz. degli Ospitali ecc. n. 63, anno 1906.

Ma questo non è tutto; vi è ancora qualche altra condizione molto importante da realizzare per il buon esito dello esperimento; condizione sulla quale ci piace in particolar modo richiamare oggi l'attenzione degli scienziati, anche perchè questi, nella foga di ripetere le nostre ricerche, non abbiano a trascurare ciò che è assolutamente indispensabile per assicurarne il risultato.

E per prima vogliamo ricordare *che l'apertura della provetta contenente il virus esposto al radio deve esser libera o chiusa semplicemente con tappo di cotone.*

Infatti, indipendentemente dall'altra condizione di cui fra breve sarà tenuto parola, noi abbiamo provato che basta *chiudere ermeticamente* l'apertura della provetta nella quale è contenuta l'emulsione di virus fisso esposta al radio, perchè questa conservi inalterata tutta la sua virulenza, anche quando per ogni altra parte si soddisfaccia alle migliori condizioni di esperimento e si prolunghi oltre il necessario il tempo della posa.

Ciò serve a riprova del fatto fondamentale sopra citato, cioè che la scomposizione in vitro del virus rabido avviene esclusivamente per opera delle emanazioni; inoltre ci dimostra *che queste arrivano alla emulsione di sistema nervoso passando per l'apertura della provetta in cui essa è contenuta.*

Infatti, tanto vale escludere la fuoriescita delle emanazioni dall'apparecchio col radio, come era praticato nelle nostre prove antecedenti, quanto impedire con la chiusura della provetta contenente l'emulsione rabida, che le emanazioni stesse vengano in contatto con la poltiglia di sistema nervoso; il risultato deve esser sempre identico, cioè, per l'esclusione delle emanazioni, il virus deve in ambidue i casi conservare inalterata ogni sua attività. E poichè nel secondo caso la natura della provetta e la sottigliezza della sua parete erano sempre tali da permettere il passaggio delle radiazioni, almeno di quelle più importanti (β e γ); e poichè la minore loro intensità, dato il maggior ostacolo da vincere, era d'altro lato compensata ad esuberanza da una maggior durata di esposizione al radio, così con questi nuovi risultati si veniva pure a confermare che le radiazioni non prendono alcuna parte nella scomposizione del virus rabido contenuto nella materia morta.

Una seconda condizione, altrettanto interessante per la buona riescita dello esperimento, riguarda *la natura della provetta* in cui il virus da esporsi al radio è contenuto.

E qui diciamo subito che noi in tutti i nostri esperimenti, fatti con bromuro di radio allo stato solido, abbiamo sempre usato *provette di alluminio* a fondo piano, alte 112 mm. con spessore della parete di 0,3 mm., del fondo di 0.03.

Ora, se a questa provetta di alluminio se ne sostituiva *una di vetro* a parete sottile, e perfettamente eguale alla precedente per forma e dimen-

sioni, il risultato era del tutto differente; cioè, mentre con la provetta di alluminio in sei ore si otteneva costantemente la scomposizione completa del virus rabido esposto al radio, che riesciva del tutto innocuo quando era provato sotto la dura madre del coniglio, invece lo stesso virus, per quanto si usasse il medesimo dispositivo e lo stesso tempo di esposizione, od anche un tempo assai maggiore, conservava inalterata ogni sua attività, quando alla provetta di alluminio si sostituiva nell'apparecchio una provetta di vetro.

E con ciò si comprendono benissimo molti degli insuccessi avuti da altri, i quali sperimentando, come noi, con bromuro di radio allo stato solido, contenuto nelle solite scatolette metalliche o di ebanite, si valsero poi, per la esposizione del virus, di tubi di vetro anzi che di alluminio.

Aggiungiamo finalmente che tali fatti tolgono molto valore alle esperienze di Rehns, le quali se rimangono ancora giuste nella loro prova positiva, cioè sulla efficacia scomponente delle emanazioni, non rimangono altrettanto giuste nella prova negativa relativa alle radiazioni, potendo il risultato ottenuto al riguardo dipendere, tanto dalla distanza in cui la provetta col virus venne mantenuta dalla superficie radiante, quanto dall'essere il virus stesso contenuto entro provetta di vetro; quindi non sono per niente legittime le illazioni che da queste esperienze si vogliono trarre.

Ora, dopo questo, si potrebbe pensare che la natura della provetta avesse una influenza diretta sulla scomposizione del virus, o quanto meno che le emanazioni agissero con l'intermezzo del metallo di cui è costituita la stessa provetta di alluminio. Ma a togliere ogni dubbio in proposito, basta appena ricordare che il virus rabido, se non è sottoposto alla azione del radio, può esser mantenuto in provette di alluminio per sei ore ed anche più, senza che subisca modificazione alcuna; e che lo stesso virus può esser facilmente scomposto anche *entro provette di vetro*, quando vi si facciano pervenire direttamente le emanazioni che si sprigionano *da soluzioni di sali di radio* contenute in una provetta che si trova in comunicazione con la precedente mediante tubo ad U.

Lo stesso si può ottenere facendo gorgogliare lentamente nel virus contenuto in un tubo di vetro le emanazioni che si sprigionano dall'apparecchio col radio allo stato solido, trascinate, mediante una conveniente aspirazione, da una debole corrente di aria; ma in questo caso, sia per la mescolanza delle emanazioni coll'aria, sia perchè il loro contatto con la poltiglia nervosa è meno intimo, occorre un tempo maggiore per ottenere la scomposizione completa del virus rabido.

Quale influenza può dunque esercitare sul fenomeno in questione la natura della parete della provetta in cui il virus è contenuto? È noto come le emanazioni che fuoriescono dall'apparecchio col radio si comportano come un gas pesante, quindi si elevano solo a pochi centimetri di altezza dalla superficie radiante e si diffondono preferibilmente in superficie. Dato questo

fatto, è facile comprendere che le emanazioni stesse non possono arrivare fino alla apertura della provetta, che dista sempre 11-12 cm. dalla superficie radiante, ed entrare passivamente nel suo interno sostituendo poco a poco l'aria che la riempie, come avviene appunto quando si usano provette di vetro. Quindi se nel caso in cui ci si vale di provette di alluminio le emanazioni in parola penetrano fino al loro fondo e scompongono il virus rabido che contengono, ciò significa che questo metallo serve in qualche modo al loro trasporto.

Con questo ne viene perciò *la necessità di usare provette di alluminio anzi che di vetro, quando per ottenere la scomposizione del virus rabido ci si serve di sali di radio allo stato solido contenuti nella solita scatoletta.*

Una conferma dei risultati sopra riferiti l'ottenemmo pure in altra serie di esperienze, nelle quali la metà superiore della provetta di alluminio era sostituita da un sottile tubo di vetro saldato con mastice a caldo nei punti di contatto ed in modo che vi fosse assoluta continuità fra metallo e vetro, tanto nella superficie esterna, quanto nella interna. Infatti, anche in questi casi, il virus contenuto nel fondo di tale provetta non subì nessuna modificazione, per quanto fosse esposto al radio nel modo solito e per il tempo sufficiente ad ottenerne una completa scomposizione. Ciò equivale a dire *che per effetto del tubo di vetro che sostituisce la metà superiore della provetta di alluminio, le emanazioni non arrivano più fino al virus*, che conserva così tutto il suo potere patogeno.

Peraltro, bastava che nella parte di alluminio della provetta, in tutta vicinanza della sua congiunzione col tubo di vetro, fossero praticate due finestre di sufficiente larghezza, perchè le emanazioni arrivassero di nuovo fino alla emulsione di sistema nervoso e ne determinassero la completa scomposizione nel termine di sei ore.

Forse con questo si spiega ancora il fatto già da noi osservato e che allora non sapemmo in alcun modo interpretare, cioè che nelle applicazioni sull'occhio la sostituzione di uno schermo di alluminio al solito schermo di mica dello apparecchio rende negativa la radio-attività del cervello, la quale come fu dimostrato, è determinata dalle emanazioni che per mezzo dell'occhio stesso arrivano ai centri nervosi.

In questo caso le emanazioni sarebbero trattenute dallo schermo di alluminio e più difficilmente od in minor quantità arriverebbero all'occhio; da ciò appunto il risultato negativo ottenuto riguardo alla radio-attività del cervello.

Visto poi da tutte queste ricerche che il virus rabido può essere considerato come un rivelatore della presenza delle emanazioni per la scomposizione che sollecitamente ne subisce; visto che l'alluminio è capace di trasportare queste emanazioni ad una certa distanza e ad una altezza relativa-

mente grande, abbiamo voluto esaminare *se per mezzo dello alluminio si potessero condurre le emanazioni anche nell'interno di una provetta di vetro.* Ecco come abbiamo disposto l'esperimento; una provetta di vetro si introduceva entro una solita provetta di alluminio ed alla apertura di questa si adattava esattamente un tubo a forma conica, pure di alluminio, rientrante nella provetta di vetro fino alla distanza di 10 mm. dal suo fondo; il tubo di alluminio interno poi aveva i bordi della sua apertura inferiore rovesciati in alto in modo da formare una gronda nella quale poteva esser contenuta una certa quantità di poltiglia di sistema nervoso. Così noi potevamo studiare comparativamente gli effetti del radio sul virus rabido in contatto coll'alluminio e su quello in contatto col vetro a breve distanza dal precedente.

Ebbene, in tali ricerche noi abbiamo potuto ripetutamente osservare che il virus contenuto nel fondo della provetta di vetro non risente menomamente l'influenza del radio, mentre quello contenuto nella gronda del tubo interno di alluminio, era scomposto in modo completo dopo la solita esposizione di sei ore.

Ciò significa *che per mezzo dell'alluminio si potevano condurre le emanazioni nell'interno della provetta di vetro fino a breve distanza dal suo fondo, ma che tali emanazioni erano arrestate dal vetro anche nel loro cammino discendente, e non erano nemmeno cedute facilmente all'aria circostante, per cui il virus del fondo della provetta, per quanto a breve distanza dallo alluminio* (10 mm.), *non subiva nessuna modificazione.*

Con questo si veniva a confermare che l'alluminio vale effettivamente a trasportare le emanazioni a distanze relativamente grandi; inoltre che tali emanazioni sono trattenute, accumulate, da questo metallo, per il quale sembra abbiano maggiore affinità che per il vetro e l'aria, a cui molto difficilmente sarebbero cedute.

Rimandiamo ad ulteriori ricerche di determinare come si comportino a questo riguardo altri metalli, e di stabilire la natura del fenomeno in parola, se appartenga, cioè, all'ordine dei fenomeni di conduzione, oppure se sia semplicemente un fenomeno di adesione simile a quello che avviene fra alcuni gas e certe superficie.

Per ultimo abbiamo voluto vedere *come si comporta in vitro il virus da strada di fronte al radio*, e quale rapporto passa a tal proposito fra questo ed il virus fisso.

Le esperienze fatte a questo fine ci hanno chiaramente dimostrato, che *il virus di cane è assai più resistente di quello fisso all'azione diretta del radio.* Così, mentre bastano sei ore di esposizione ad un campione di 2 ctg. di radio a 100,000 UR. per scomporre completamente e con assoluta costanza il virus fisso, non sono sufficienti 6, 12, 18 ore di posa per annullare definitivamente con lo stesso campione di radio e nella medesima condizione di esperimento il virus da strada, e ce ne vogliono almeno 24.

Quindi per ottenere sul virus di cane gli stessi effetti che si hanno su quello fisso, occorre una esposizione al radio quattro volte maggiore; ciò che *significa che la resistenza del virus da strada di fronte al radio è quattro volte superiore a quella del virus fisso.*

Questo fatto interessantissimo e contrario ad ogni logica previsione, non può dipendere che da due ragioni; o da una maggior resistenza dei germi che si hanno nelle ultime fasi evolutive del virus da strada di fronte a quelli del virus fisso, o più verosimilmente dalla presenza nel primo di forme endocellulari che mancano nel secondo, e che, data la poca penetrabilità delle emanazioni, più difficilmente verrebbero attaccate da queste.

Nell'ultimo caso la ricerca biologica conforterebbe i risultati della osservazione microscopica, in quanto si riferisce alla presenza nel virus di cane di speciali forme endocellulari (corpi del Negri) ed al significato specifico a queste attribuito.

In ogni modo, *la differente resistenza di fronte al radio delle due varietà di virus rabido, non può derivare che da diversa resistenza dei rispettivi germi in ordine alla loro evoluzione o in ordine alla loro sede.*

Geodesia. — *Sull'espressione generale della gravità all'esterno di un pianeta, del quale una superficie esteriore di equilibrio sia un ellissoide.* Nota di Adolfo Viterbi, presentata dal Corrispondente P. Pizzetti.

1. In due Note pubblicate nel 1894 il prof. Pizzetti [1], calcolò l'espressione del potenziale esterno della risultante dell'attrazione newtoniana (esercitantesi scambievolmente fra le singole particelle) e della forza centrifuga, relativa ad un moto rotatorio uniforme, per un pianeta, il quale, soggetto appunto alle accennate due forze, ammettesse come superficie esterna di equilibrio un ellissoide. L'asse, intorno al quale si compie il summenzionato moto rotatorio, fu dal Pizzetti supposto coincidente con uno degli assi dell'accennato ellissoide, avendo egli considerata la questione sotto il punto di vista che particolarmente interessa la geodesia. Il prof. Pizzetti veniva così a determinare il potenziale, possiamo dire, della gravità, per un ellissoide planetario [2] che si trovasse nelle condizioni accennate: e, dopo fatto ciò,

[1] V. Pizzetti, *Sull'espressione della gravità alla superficie del geoide, supposto ellissoidico*. Rendic. della R. Accad. dei Lincei, vol. III, 1° semestre. Il Pizzetti ha poi riprodotto il contenuto di questi lavori nelle sue *Lezioni* (litografate) *sulla teoria meccanica della figura dei pianeti*, tenute nella R. Univ. di Pisa nel 1901-2.

[2] Avvertiamo qui come con le locuzioni: *ellissoide planetario*, *pianeta di figura ellissoidica*, intenderemo di riferirci sempre e soltanto precisamente ad un pianeta, del quale una superficie esterna di equilibrio sia un ellissoide.

egli dava le formule che servono ad esprimere la gravità e le sue componenti rispetto agli assi del sistema cartesiano, ortogonale, fornito dagli assi dell'ellissoide considerato, per punti situati sopra tale superficie esterna di equilibrio della massa planetaria.

Poco di poi il prof. Morera [1] determinava un sistema di funzioni (comprese in una più ampia classe di funzioni da lui studiate molto più tardi, e denominate *funzioni armoniche ellissoidali di 2ª specie*) [2], tali che: *Con una combinazione lineare di esse, è possibile costruire una funzione che all'esterno di un dato ellissoide abbia le proprietà della funzione potenziale negli spazi non occupati da agente e sulla superficie si riduca ad una qualunque funzione intera di 2° grado delle coordinate.*

Così dunque il problema studiato dal Pizzetti veniva a rientrare, come caso particolare, in quello risolto dal Morera, con metodo nuovo, diverso cioè da quello fondato sopra l'uso delle funzioni di Lamè. E, come osservò lo stesso Morera, è evidentemente possibile, mercè le accennate funzioni armoniche ellissoidiche, risolvere la questione risoluta dal prof. Pizzetti nell'ipotesi più generale, in cui l'ellissoide considerato ruoti (uniformemente) intorno ad uno qualunque de' suoi diametri. Ora, nel presente lavoro, io mi proposi, in primo luogo di eseguire materialmente la risoluzione di quest'ultimo problema, seguendo la via indicata dal prof. Morera. Ciò non presenta la minima difficoltà, riducendosi ad un'applicazione di per sè evidente di principî elementari di analisi, universalmente noti. E tale è l'argomento di questa prima Nota.

Indi, e ciò faccio in una seconda Nota, paragono l'espressione della gravità per un medesimo ellissoide, superficie esterna di equilibrio di una massa planetaria, nei due casi rispettivamente, in cui essa ruoti (con velocità angolare costante) intorno ad uno degli assi, oppure intorno ad un diametro qualunque dell'ellissoide in parola. Di questo diametro deve, ben s'intende, essere individuata la direzione rispetto agli assi dell'ellissoide.

Così, ammettendo di considerare un ellissoide planetario, figura esterna di equilibrio di una massa fluida, ruotante intorno ad un asse, il quale inizialmente coincida con uno degli assi dell'ellissoide, indi vada mutando di direzione, vengo a calcolare, per così dire, le perturbazioni che tale spostamento dell'asse esercita sopra la gravità relativa all'ellissoide (determinata

[1] Morera, *Alcune considerazioni relative alla Nota del prof. Pizzetti: « Sull'espressione della gravità* ecc. ecc. », nel volume già indicato dei Rendic. dei Lincei. Anche il contenuto di questa Nota fu dal Pizzetti esposto nelle sue *Lezioni* testè citate.

[2] V. Morera, *Sull'attrazione degli ellissoidi e sulle funzioni armoniche ellissoidali di 2ª specie,* Memorie della R. Acc. delle Scienze di Torino, serie II, tomo LV, 1904-5. Obbiettivo del prof. Morera fu di determinare una classe di funzioni che potessero, con vantaggio, sostituire le funzioni di Lamè.

in punti di esso). Questo faccio però, quando si ammettano soddisfatte le seguenti condizioni restrittive:

I. Le eventuali modificazioni nella distribuzione della materia costituente il pianeta, che corrispondono allo spostamento dell'asse, lascino (a prescindere da quantità trascurabili) inalterata la superficie esterna (ellissoidica) di equilibrio del pianeta stesso, sì che rimangano immutate le direzioni degli assi di tale ellissoide rispetto al pianeta.

In tale ipotesi si potranno ritenere invariate le coordinate dei punti della detta superficie, rispetto al sistema cartesiano, ortogonale, fornito dagli assi di questa.

II. Siano trascurabili gli effetti delle forze che vengono originate dal mutamento di direzione dell'asse di rotazione: vale a dire, si possa in ogni istante ritenere la massa planetaria soggetta soltanto alla mutua attrazione secondo la legge di Newton delle sue singole particelle, ed alla forza centrifuga proveniente dalla rotazione uniforme intorno ad un asse.

Tali condizioni si riterranno nel seguito, senza aggiungere altro, sempre sodisfatte: ed, ammesso ciò, si vengono a stabilire relazioni assai semplici fra gli elementi caratterizzanti la direzione (in un dato istante) dell'asse, intorno al quale avviene la rotazione, e le perturbazioni della gravità (per punti dell'ellissoide), corrispondenti allo spostamento dell'asse in parola.

Le accennate considerazioni si connettono evidentemente allo studio dei mutamenti di direzione dell'asse di rotazione della Terra, molto più che, a motivo della piccolezza di questi, è lecito in tale caso ritenere verificate le suesposte condizioni.

Ora è bensì vero che i mezzi sperimentali, con i quali è oggi possibile determinare l'accelerazione della gravità, non consentono ancora di notare in essa l'influenza degli spostamenti dei poli, spostamenti che si poterono segnalare e determinare soltanto mercè osservazioni astronomiche. Tuttavia è da augurarsi che i metodi di determinazione della gravità possano, in avvenire, essere perfezionati e raffinati al punto da permettere un giorno di valutare le perturbazioni della gravità corrispondenti agli spostamenti dei poli terrestri: ed è legittimo confidare che ciò sia. Allora le misure di gravità, eseguite con continuità, per lungo tempo, sempre nei medesimi punti e successivamente ridotte al livello del mare, potranno, nello studio degli spostamenti dell'asse terrestre, essere valido ausilio alle determinazioni astronomiche di latitudine, che da molti anni si compiono allo scopo di gettar luce sopra quest'arduo problema della moderna geodesia. Così le osservazioni gravimetriche ed astronomiche, potranno, in tale studio, essere ad un tempo complemento e controllo le une delle altre.

2. Sia:

$$\text{(I)} \qquad \frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^3}{c^2} = 1$$

l'equazione dell'ellissoide E, superficie esterna di equilibrio, del pianeta considerato, nelle ipotesi poste, quando come sistema di assi coordinati di riferimento si sia assunto quello fornito dagli assi dell'ellissoide in parola.

Supponiamo, per fissare le idee:

$$c < b < a .$$

Così la direzione dell'asse z è data da quella del semiasse minore di E.

Per caratterizzare la direzione dell'asse, che diremo ζ e che supporremo passante sempre per il centro O di E [1], intorno al quale riterremo ruoti (uniformemente) con velocità ω, la massa planetaria, ricorreremo all'angolo degli assi z, ζ angolo che designeremo con ψ, e all'angolo, che diremo ϑ, formato dal piano $z\zeta$ — col piano coordinato xz. Vale a dire, ci serviremo delle coordinate polari dei punti di z. Per ciò che riguarda il verso, nel quale si riterranno misurati gli angoli ψ, ϑ ci atterremo naturalmente alle convenzioni in uso nella geometria analitica.

Detti pertanto ξ, η i due assi ortogonali fra di loro e ortogonali entrambi *a* ζ passanti per O, fissati in guisa che il primo di essi sia contenuto nel piano individuato da z, ζ, si avranno evidentemente fra le coordinate x, y, z e ξ, η, ζ di un generico punto dello spazio riferito rispettivamente ai due sistemi di assi: x, y, z e ξ, η, ζ, le seguenti relazioni:

$$(1) \qquad \left\{ \begin{aligned} \xi &= \quad (x \cos\vartheta + y \operatorname{sen}\vartheta) \cos\psi + z \operatorname{sen}\psi \\ \eta &= - x \operatorname{sen}\vartheta + y \cos\vartheta \\ \zeta &= - (x \cos\vartheta + y \operatorname{sen}\vartheta) \operatorname{sen}\psi + z \cos\psi . \end{aligned} \right.$$

Posto perciò brevemente:

$$x^2 + y^2 = r^2 ,$$

sarà il potenziale della forza centrifuga, corrispondente al considerato moto rotatorio uniforme intorno a ζ, dato da:

$$(2) \qquad \begin{aligned} \Omega = \frac{\omega^2}{2} \big\{ r^2 + (z^2 - x^2 \cos^2\vartheta - y^2 \operatorname{son}^2\vartheta) \operatorname{sen}^2\psi + \\ + 2 (xz \cos\vartheta \cos\psi \operatorname{sen}\psi + yz \operatorname{sen}\vartheta \operatorname{sen}\psi \cos\psi - xy \operatorname{sen}\vartheta \cos\vartheta \operatorname{sen}^2\psi) \big\} . \end{aligned}$$

Ora appunto il risultato, a cui pervenne il prof. Morera, può, in quanto riflette la sua applicazione al problema ora considerato, esprimersi nel modo seguente:

Il potenziale che diremo V *dell'attrazione dell'ellissoide* E *sopra un qualunque punto esterno, del quale siano* x, y, z *le coordinate rispetto al*

[1] Come risulta evidente dalle premesse fatte, si riterrà invariabile la posizione del punto O.

sistema cartesiano fornito dagli assi di E, *nell'ipotesi in cui l'ellissoide in parola sia figura (esterna) di equilibrio della massa racchiusa in esso, supposta soggetta all'attrazione newtoniana esercitantesi fra le sue singole particelle, ed alla forza cantrifuga proveniente dalla rotazione uniforme intorno all'asse* ζ, *si può rappresentare con una combinazione lineare della funzione:*

$$U^{(0)} = \int_\lambda^\infty \frac{ds}{\sqrt{R(s)}}, \tag{3}$$

e delle sei derivate (rispetto a x, y, z*) dell'altra funzione:*

$$U^{(2)} = -\frac{1}{4}\int_\lambda^\infty \frac{\mu^2\, ds}{\sqrt{R(s)}}. \tag{3'}$$

In queste formule, sia:

$$\mu = 1 - \frac{x^2}{a^2+s} - \frac{y^2}{b^2+s} - \frac{c^2}{c^2+s},$$
$$R(s) = (a^2+s)(b^2+s)(c^2+s),$$

e designi finalmente λ *la maggior radice dell'equazione cubica:*

$$\frac{x^2}{a^2+s} + \frac{y^2}{b^2+s} + \frac{z^2}{c^2+s}, = 1, \tag{4}$$

(sempre designando x, y, z le coordinate del punto *potenziato*).

Il calcolo effettivo degli integrali che, in base alle (3), (3′) servono a rappresentare $U^{(0)}$ e le altre sei funzioni armoniche ellissoidali che si devono ora considerare si eseguisce, come è ben noto, assai facilmente, mercè funzioni ellittiche. Basta infatti a tale scopo esprimere λ in funzione di un parametro ellittico u, mediante le relazioni:

$$\lambda = pu - \frac{a^2+b^2+c^2}{3}, \tag{5}$$

$$2\sqrt{(a^2+\lambda)(b^2+\lambda)(c^2+\lambda)} = -p'u, \tag{5'}$$

ove designi pu la ben conosciuta funzione ellittica fondamentale di Weierstrass, $p'u$ la sua derivata rispetto a u. I valori di pu, radici di $p'u$, ossia di $R(\lambda)$ saranno evidentemente:

$$e_a = -\left(a^2 - \frac{a^2+b^2+c^2}{3}\right)$$

$$e_b = -\left(b^2 - \frac{a^2+b^2+c^2}{3}\right)$$

$$e_c = -\left(b^2 - \frac{a^2+b^2+c^2}{3}\right).$$

Ricordando allora alcune formule fondamentali della teoria delle funzioni ellittiche, ed osservando pure che nella derivazione di $U^{(2)}$ rispetto a x, y, z non occorre tener conto della variazione subita da λ, si vede subito come le funzioni in esame, possano tutte rappresentarsi (in quanto funzioni di λ ossia di u), mediante le classiche trascendenti:

$$p, p', \zeta.$$

Tutto ciò è troppo noto ed evidente, perchè occorra soffermarvisi un solo istante.

È altresì evidente, come pure osservò il Morera, che, per essere $U^{(2)}$ funzione armonica all'esterno di E (e sopra la superficie stessa), si potrà dall'accennata espressione di V eliminare una delle tre derivate seconde:

$$\frac{\partial^2 U^{(2)}}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial^2 U^{(2)}}{\partial y^2}, \quad \frac{\partial^2 U^{(2)}}{\partial z^2}.$$

(Noi elimineremo la terza).

È pure chiaro come, per eseguire materialmente la determinazione dell'espressione di V, basti considerare che, posto brevemente:

$$U_x^{(2)} = \frac{\partial^2 U^{(2)}}{\partial x^2}, \quad U_{zy}^{(2)} = \frac{\partial^2 U^{(2)}}{\partial y \partial z}$$

(con le altre coppie di relazioni analoghe che si ottengono, permutando circolarmente fra di loro x, y, z), sarà (¹):

$$\text{(II)} \qquad V = K_0 U^{(0)} + K_1 U_x^{(2)} + K_2 U_y^{(2)} + K_3 U_{xy}^{(2)} + K_4 U_{xz}^{(2)} + K_5 U_{yz}^{(2)},$$

dove i coefficienti costanti) $K_i (i = 0, 1, 2 \ldots 5)$ (²) si determineranno in base alle condizioni:

$$\text{(III)} \qquad V + \Omega = \text{costante, per tutti i punti della superficie E}$$

$$\text{(III}_1\text{)} \qquad \lim_{\varrho=\infty} (\varrho V) = M.$$

(In queste relazioni designi M la massa racchiusa entro E e sia ϱ il simbolo generico del raggio vettore di un punto potenziato).

Ora è agevole riconoscere che la (III) verrà a scindersi nelle quattro relazioni seguenti (valide *per tutti* i punti della superficie E):

$$\text{(6)} \qquad K_0 U^{(0)} + K_1 U_x^{(2)} + K_2 U_y^{(2)} + \Omega_1 = \text{costante}$$

$$\text{(6')} \qquad \begin{cases} K_3 U_{xy}^{(2)} - \omega^2 xy \operatorname{sen}\vartheta \cos\vartheta \operatorname{sen}^2\psi = 0 \\ K_4 U_{zx}^{(2)} + \omega^2 xz \cos\vartheta \operatorname{sen}\psi \cos\psi = 0 \\ K_5 U_{yz}^{(2)} + \omega^2 yz \operatorname{sen}\vartheta \operatorname{sen}\psi \cos\psi = 0 \end{cases}$$

(¹) Ci riferiamo, ben s'intende, a punti potenziali esterni a E.

(²) Per semplicità poi, in tutte le formule che seguono, abbiamo considerata la costante di attrazione, compresa nei coefficienti $K_1 \ldots K_5$.

ove si sia posto:

$$\Omega_1 = \frac{\omega^2}{2} \{ r^2 + (z^2 - x^2 \cos^2 \vartheta - y^2 \operatorname{sen}^2 \vartheta) \operatorname{sen}^2 \psi \}.$$

Infatti [1]:

$$(7) \quad \begin{cases} U_x^{(2)} = \int_\lambda^\infty \left(1 - \frac{3x^2}{a^2+s} - \frac{y^2}{b^2+s} - \frac{z^2}{c^2+s}\right) \frac{ds}{(a^2+s)\sqrt{R(s)}}, \\ U_y^{(2)} = \int_\lambda^\infty \left(1 - \frac{x^2}{a^2+s} - \frac{3y^2}{b^2+s} - \frac{z^2}{c^2+s}\right) \frac{ds}{(b^2+s)\sqrt{R(s)}} \end{cases}$$

$$(7') \quad \begin{cases} U_{xy}^{(2)} = -2xy \int_\lambda^\infty \frac{ds}{(a^2+s)(b^2+s)\sqrt{R(s)}}, \\ U_{zx}^{(2)} = -2xz \int_\lambda^\infty \frac{ds}{(a^2+s)(c^2+s)\sqrt{R(s)}}, \\ U_{zy}^{(2)} = -2yz \int_\lambda^\infty \frac{ds}{(b^2+s)(c^2+s)\sqrt{R(s)}}. \end{cases}$$

Ora, quando queste espressioni delle nostre funzioni armoniche ellissoidali si sostituiscano nella (III) e quindi nelle (6), (6′), riferendosi così a punti di E si dovrà porre in esse: $\lambda = 0$. Di più nei primi membri di dette equazioni si potrà eliminare la z mediante la:

$$(8) \qquad z = \pm c \sqrt{1 - \frac{x^2}{a^2} - \frac{y^2}{b^2}}.$$

Questo risulta ovvio dalle (I), (4). Fatto ciò, risulta di per sè evidente la dimostrazione del nostro asserto.

Indi, posto brevemente, usando le notazioni stesse del prof. Pizzetti:

$$(9) \quad \begin{cases} A_1 = \int_0^\infty \frac{ds}{(a^2+s)^2\sqrt{R(s)}}, \quad B_1 = \int_0^\infty \frac{ds}{(b^2+s)^2\sqrt{R(s)}}, \\ A_2 = \int_0^\infty \frac{ds}{(b^2+s)(c^2+s)\sqrt{R(s)}}, \quad B_2 = \int_0^\infty \frac{ds}{(a^2+s)(c^2+s)\sqrt{R(s)}} \\ C_2 = \int_0^\infty \frac{ds}{(a^2+s)(b^2+s)\sqrt{R(s)}}, \end{cases}$$

[1] V. Morera, Nota citata nei Rend. dei Lincei. Del resto le (7), (7′) si deducono facilissimamente dalla (3′).

si ricava dalla (6), per la determinazione di K_1, K_2 il sistema seguente:

$$(10)\quad \begin{cases} K_1\left(3A_1 - B_2\dfrac{c^2}{a^2}\right) + K_2\left(C_2 - A_2\dfrac{c^2}{a^2}\right) = \\ \qquad = \dfrac{\omega^2}{2}\left(1 - \cos^2\vartheta\,\mathrm{sen}^2\psi - \dfrac{c^2}{a^2}\mathrm{sen}^2\psi\right) \\ K_1\left(C_2 - B_2\dfrac{c^2}{b^2}\right) + K_2\left(3B_1 - A_2\dfrac{c^2}{a^2}\right) = \\ \qquad = \dfrac{\omega^2}{2}\left(1 - \mathrm{sen}^2\vartheta\,\mathrm{sen}^2\psi - \dfrac{c^2}{b^2}\mathrm{sen}^2\psi\right). \end{cases}$$

Come osservò il Pizzetti, il determinante dei coefficienti nel sistema (10) è, in generale, diverso da zero; anzi, nell'ipotesi da noi ammessa di: $a > b > c$ è essenzialmente positivo.

Siano ora K_1', K_2' i valori a cui rispettivamente si ridurrebbero K_1, K_2, ove fosse: $\psi = \vartheta = 0$, ove cioè coincidesse l'asse ζ con quello delle z. Siano insomma K_1', K_2' i valori dei coefficienti di $U_x^{(2)}$, $U_y^{(2)}$ nell'espressione del potenziale V, calcolati dal prof. Pizzetti nel caso da lui considerato. Potremo evidentemente porre:

$$(11)\qquad K_1 = K_1' + K_1'' \quad , \quad K_2 = K_2' + K_2'',$$

ove designino K_1'', K_2'' le soluzioni del sistema a cui si ridurrebbe il sistema (10) ove nei coefficienti di ω^2 mancasse l'unità. È chiaro che a: K_1'', K_2'' potremo dare la forma:

$$(11')\qquad \begin{cases} K_1'' = m_1\cos^2\vartheta\,\mathrm{sen}^2\psi + n_1\,\mathrm{sen}^2\psi + p_1\,\mathrm{sen}^2\psi \\ K_2'' = m_2\cos^2\vartheta\,\mathrm{sen}^2\psi + n_2\,\mathrm{sen}^2\psi + p_2\,\mathrm{sen}^2\psi \end{cases}$$

ove designino m_1, m_2, n_2... altrettanti coefficienti che si calcolano in modo di per sè evidente.

Quanto a K_0, esso si calcola, immediatamente, ricorrendo alla (III_1), ove si ponga mente che le derivate seconde di $U^{(2)}$ sono assintotiche alle corrispondenti armoniche sferiche [1]:

$$\frac{\partial^2 \frac{1}{\varrho}}{\partial s\,\partial t}$$

(s, t rappresenti una generica combinazione con ripetizione delle x, y, z due a due). Perciò il limite del prodotto di ciascuna di esse per ϱ, tende

[1] Morera, Mem. cit. dell'Acc. di Torino.

a zero al tendere all'infinito del punto, a cui ogni volta ci si riferisce; e quindi in base a considerazioni ben note, si ha dalla (III_1):

$$K_0 = \varepsilon \frac{M}{2} \tag{12}$$

(ε designi la costante di attrazione).

Finalmente la (6′), tenendo pure conto delle (9) ne danno, senz'altro:

$$K_3 = -\frac{\omega^2 \operatorname{sen}^2 \psi \operatorname{sen} \vartheta \cos \vartheta}{2 C_2} \tag{13}$$

con le altre due relazioni analoghe per K_4, K_5.

Con ciò risulta pienamente determinata la funzione V (all'esterno di E) ed è quindi pure determinato il potenziale esterno:

$$W = V + \Omega$$

della gravità, per il considerato pianeta di figura ellissoidica.

Detto W_1 l'analogo potenziale relativo allo stesso pianeta, quando la rotazione uniforme considerata si compisse intorno all'asse z, e, posto brevemente:

$$\Omega - \frac{\omega^2 r^2}{2} = \overline{\Omega},$$

avremo in base alle condizioni testè stabilite, per ogni punto esterno a E:

$$W = W_1 + K_1'' U_x^{(2)} + K_2'' U_y^{(2)} + K_3 U_{xy}^{(2)} + K_4 U_{xz}^{(2)} + K_5 U_{yz}^{(2)} + \overline{\Omega}. \tag{IV}$$

La (IV) mette senz'altro in evidenza la variazione che nel potenziale esterno della gravità, corrispondente al pianeta considerato, sono determinate, nelle ipotesi ammesse, da una deviazione dell'asse di rotazione dall'asse z.

Matematica. — *Le superficie irrazionali di 5° ordine con infinite coniche.* Nota di M. de Franchis, presentata dal Corrispondente G. Castelnuovo.

Questa breve Nota si riconnette alla mia precedente sulle superficie irregolari ed ha lo scopo di stabilire i tipi (non proiettivamente identici) delle superficie irrazionali di 5° ordine dotate d'infinite coniche.

1. Le coniche d'una superficie, se sono in numero infinito, formano un sistema algebrico. In una superficie d'ordine maggiore di 4 questo sistema è certo (pel teorema di Kronecker-Castelnuovo) ∞^1. Tale sistema o è un fascio lineare, ed allora la superficie è razionale, o non è lineare: allora, non essendo contenuto totalmente in alcun sistema più ampio, la superficie è

irregolare. Ma su una cotal superficie un sistema ∞^1 di curve razionali è un sistema di curve di livello degl'integrali di Picard di 1ª specie posseduti dalla superficie e quindi è un fascio, dunque le ∞^1 coniche che una superficie irrazionale può possedere formano necessariamente un fascio irrazionale, il cui genere è uguale al genere della rigata cui al superficie è birazionalmente identica, cioè all'irregolarità della superficie stessa.

Limitandoci allo studio delle superficie irrazionali del quint'ordine con infinite coniche, possiamo quindi asserire che i piani di queste coniche formano fascio attorno ad una retta OH, semplice, della superficie e che ogni piano per OH seca la superficie lungo OH e due di queste coniche. La retta OH, necessariamente *eccezionale*, non può essere incontrata in punti mobili dalle coniche del fascio, appunto perchè questo è irrazionale. Sicchè sulla retta OH la superficie possiede due punti tripli distinti o infinitamente vicini. Se il genere del fascio è maggiore di uno, la superficie, avente l'irregolarità maggiore di uno e punti tripli, è necessariamente una di quelle che abbiamo trovato nella Nota precedente, cioè o una superficie con due punti tripli distinti nell'intorno di ciascuno dei quali c'è una retta doppia infinitesima, o una superficie con un punto triplo nel cui intorno di 1° ordine esiste una retta doppia infinitesima con un punto triplo oscnodale.

2. Rimane a fare l'ipotesi che l'irregolarità della superficie sia 1, cioè il fascio di coniche abbia il genere 1. Supponiamo anzitutto che i punti (tripli) O , H, nei quali la retta OH è secata dalle coniche del fascio, siano distinti. Osserviamo che le sezioni piane per O , H, le quali sono incontrate in un punto variabile dalle coniche del fascio devono essere del genere 1 e che due coniche complanari del fascio, oltre a secarsi in O ed H , avranno altri due punti comuni distinti o coincidenti o infinitamente vicini ad O e ad H. Se essi sono a distanza finita da O e da H, la superficie possiede una conica doppia che può eventualmente spezzarsi in due rette incidenti o degenerare in una retta tacnodale: in ogni caso essa è una conica non passante pei punti tripli, ed il cui piano non contiene la retta OH. Che una superficie siffatta esista [1] è noto; è poi evidente che essa possiede un fascio ellittico di coniche.

Suppongasi ora che uno dei punti variabili d'intersezione delle coppie generiche di coniche complanari sia infinitamente vicino ad O, l'altro invece a distanza finita da O e da H: allora la superficie possiede una conica doppia passante per O ma non per H, e mentre H è un punto triplo ordinario, l'intorno di O possiede una retta doppia infinitesima. La conica doppia può degenerare in 2 rette incidenti, delle quali una sola passa per O.

Se le suddette coniche si toccano invece in O ed in H, siamo, in ge-

[1] Vedasi Cayley, *On the Deficiency of certain Surfaces* (Math. Ann. Bd. III, 1871) e Berry, *On certain Quintic*, ecc., Nota 2ª (Cambridge Phlil. Trans.. vol. XX, pt. I).

nerale, nel caso del fascio di genere 2 di coniche; siamo, in particolare, nel caso del fascio di genere 1, solo allorquando la superficie possegga una conica doppia passante per O, H (eventualmente degenere in 2 rette incidenti passanti rispettivamente per O, H).

In tal caso è sempre da osservare che negl'intorni dei punti O, H esiste una retta doppia infinitesima.

Se le coniche si osculano in O, la superficie possiede due rette doppie uscenti da O, il quale punto è inoltre oscnodale. Quelle due rette possono, in particolare, coincidere in un'unica retta tacnodale uscente dal punto O.

Con ciò abbiamo esaminato tutti i possibili casi che i punti O ed H siano distinti.

Supponiamo ora che i punti O ed H coincidano, cioè che le coniche del fascio tocchino in O la retta OH. Il punto O è sempre un punto triplo cui è indefinitamente vicino un punto triplo.

Se le due coniche generiche sezioni della superficie con un piano per OH hanno i rimanenti due punti comuni dististi da O, la superficie possiede una conica doppia, eventualmente degenerata in due rette doppie incidenti od in un retta tacnodale. In ogni caso, la conica non passa per O.

Supponiamo ora che le due suddette coniche si tocchino sempre in O con contatto tripunto e badiamo che le sezioni piane per O devono essere di genere 1, e che la curva doppia è incontrata in un sol punto variabile dai piani uscenti da O. Nell'intorno di O, abbiamo quindi necessariamente, una retta doppia infinitesima dotata d'un punto triplo tacnodale H. La superficie F possiede allora, inoltre, una conica doppia passante per O (ma sghemba con OH), la quale può anche, eventualmente, spezzarsi in due rette doppie incidenti, una delle quali passi per O.

Finalmente, se le due coniche sezioni della superficie con un piano generico passante per OH non si secano fuori di O (ed il fascio di coniche ha il genere 1) la superficie possiede in O un punto triplo nel cui intorno è una retta doppia infinitesima con un punto triplo oscnodale e, fra le coniche del fascio, ce n'è una, eventualmente degenere, doppia per la superficie.

All'infuori delle superficie che abbiamo passato in rassegna, e che erano tutte note [1], *non esistono superficie irrazionali di 5° ordine con infinite coniche.*

È inoltre da osservare che le superficie trovate nel n. 2 del presente scritto, sono le uniche superficie irregolari di 5° ordine dotate di un punto triplo O, tale che le sezioni per O siano ellittiche.

[1] Vedasi Berry, *On certain Quintic Surfaces which admit of Integrals of the First Kind of Total Differentials* (Cambridge Philosophical Transactions, t. XIV e t. XX).

Fisica. — *Sulla determinazione della tensione superficiale dei liquidi col metodo delle goccie cadenti*. Nota di G. Guglielmo, presentata dal Socio P. Blaserna.

In una Nota precedente (Atti della R. Acc. dei Lincei, 2° sem. 1903) indicai che la condizione d'equilibrio generalmente usata per dedurre il valore della tensione superficiale dei liquidi dal peso delle goccie che pendono e si staccano dall'estremità d'una pipetta, è certamente inesatta ed inesatto è quindi il valore suddetto:

$$T = P : 2\pi r \tag{1}$$

che se ne ricava, perchè non si tien conto della pressione nell'interno della goccia che certamente contribuisce a mantenere o distruggere quest'equilibrio. La condizione d'equilibrio esatta (stabilita da Dupré ed altri), valida per la porzione di goccia sottostante ad una sezione orizzontale qualunque e valida altresì per le bolle gazose che aderiscono e si svolgono dall'estremità d'un tubo in seno ad un liquido è:

$$2\pi r\, T \cos\alpha = P + \pi r^2 p\,, \quad \text{ossia:} \quad T\cos\alpha = P : 2\pi r + pr : 2 \tag{2}$$

dove T è la tensione superficiale del liquido, P il peso della goccia o porzione di goccia che si considera o quello negativo della bolla o porzione di bolla, r il raggio della sezione, p la differenza di pressione fra l'interno e l'esterno della goccia o bolla (o la pressione superficiale che le fa equilibrio) nella sezione stessa, α l'angolo che fa colla verticale la tangente alla sezione meridiana della goccia o bolla nei due punti ove questa sezione interseca quella orizzontale suddetta.

Nella stessa Nota, calcolando il valore di p per goccie fittizie, di forme poco diverse da quelle reali ma geometricamente più semplici, ottenni per le goccie o bolle piccole o di media grandezza fra quelle possibili, un'espressione del valore di T che non richiede nessuna modificazione del metodo sperimentale (il cui pregio principale è forse appunto la facilità) e che è pure molto facilmente calcolabile, ottenni cioè:

$$T = \frac{P}{2\pi r}\left(1 + \frac{r}{R}\right) = \frac{P}{2\pi r} + \frac{P}{2\pi R} = \frac{P}{2\pi}\left(\frac{1}{r} + \frac{1}{R}\right) \tag{3}$$

essendo R il raggio della sfera di volume uguale a quello della goccia caduta di cui si determina il peso.

Nel caso di goccie grandi, il quale però anche per altri rispetti è poco opportuno, il calcolo suddetto non è ammissibile, ma ho trovato empiricamente che la formula:

$$(3)' \qquad T = \frac{P}{2\pi r}\left(1 + \frac{r}{R} - 0{,}3\,\frac{r^2}{R^2}\right)$$

dà per T valori concordanti con quelli ottenuti colle goccie minori.

Misura della pressione prodotta nell' interno delle goccie dalla curvatura della superficie. — Sebbene queste formule (3) e (3)' applicate al calcolo di antiche esperienze (nelle quali non fu determinato p e non è applicabile la (2)) abbiamo dato valori soddisfacenti per T, ho creduto utile di eseguire nuove esperienze determinando anche p e quindi paragonare i valori di T che si ottengono dalle stesse goccie colle formule approssimative (3) e (3') e colla formula rigorosa (2).

A tale scopo misurai l'altezza h di alcune goccie ed il raggio di curvatura ϱ del fondo delle stesse, e siccome $p = 2T:\varrho - h\delta$, essendo δ la la densità del liquido, ricavai:

$$(2)' \qquad T = \frac{P:2\pi r - h\delta r:2}{1 - r:\varrho}\,.$$

Però i valori che ottenni con questa formula non furono soddisfacenti; nel caso di piccole goccie essi non furono più concordi fra loro, e con quelli ottenuti cogli altri metodi, di quello che lo fossero quelli ottenuti molto più facilmente colla (3), mentre nel caso di goccie medie o grandi essi valori risultarono notevolmente discordi e talvolta affatto inammissibili.

Causa di queste discordanze è l'essere T dato dal quoziente di due differenze, le quali decrescono fino a zero quando cresce r e contengono termini difficilmente misurabili con grande esattezza, cosicchè l'errore relativo di questi termini è già grande e quello del valore di T lo è molto di più. Nel caso di $r:\varrho = 1$ il valore di T risulta necessariamente infinito oppure indeterminato.

Misura idrostatica della pressione nell' interno della goccia. — Cercai perciò di misurare idrostaticamente questa pressione, ed a tale scopo per produrre le goccie feci uso di un tubo capillare a pareti spesse ricurvato in forma di S, piano oppure torto più o meno attorno all'asse verticale medio, coll'estremità superiore (da cui esse pendevano e si staccavano) avente l'orlo circolare piano ed orizzontale e di diametro tale che le goccie avessero all' incirca la grandezza voluta, e coll'estremità inferiore terminante con un imbutino di diametro interno uguale o poco maggiore di quello massimo orizzontale delle goccie e con l'orlo ben spianato ed orizzontale pochissimo più alto di quello ove termima l'estremità superiore suddetta.

Se questa differenza di livello è tale che, essendo il tubo e l'imbuto completamente pieni del liquido, ed essendo la goccia pendente dall'estremità superiore del tubo stesso, quando questa è vicinissima a staccarsi il menisco nell'imbutino aderisce all'orlo ed è sensibilmente piano, allora la pressione cercata in un punto qualsiasi della goccia sarà data dalla differenza di livello fra di esso punto e l'orlo dell'imbutino, moltiplicata per la densità del liquido.

Perchè questa misura idrostatica sia praticamente possibile è necessario anzitutto che le pressioni superficiali del menisco suddetto (anche se è curvo) e della goccia e la gravità, agenti sul liquido, siano in equilibrio stabile, e perciò è necessario che il diametro dell'imbutino sia sufficientemente piccolo. Da un calcolo approssimativo nell'ipotesi di goccie sferiche, ottenni che nel caso di un menisco piano questo diametro dev'essere inferiore al doppio del diametro della goccia per goccie grandissime, al quadruplo per goccie piccolissime. Per maggior sicurezza e per rendere più stabile l'equilibrio, ciò che facilita e rende più sicure le operazioni necessarie, ho sempre usato un imbutino coll'orlo di diametro uguale o poco superiore a quello massimo orizzontale della goccia.

Inoltre, se il dislivello fra le due estremità del tubo è qualunque, avverrà probabilmente che quando la goccia è vicinissima a staccarsi, il menisco sarà concavo o convesso ed anche potrà abbassarsi tanto da staccarsi dall'orlo dell'imbuto o innalzarsi tanto che il liquido trabocchi. Nel primo caso converrà accorciare una o l'altra delle estremità del tubo tagliandola o consumandola alla mola, o tirare alquanto alla lampada il tratto medio del tubo, o spostare una delle curvature raddrizzandola nel tratto più lontano dall'estremità, ricurvandola nel tratto più vicino, nel secondo caso bisognerà tirare alla lampada una delle estremità o spostare una delle curvature in senso inverso a quello del caso precedente. Quando s'è modificato il tubo in modo che la suddetta curvatura del menisco sia piccola, la si fa sparire del tutto inclinando di pochisssimo il tubetto in modo da aumentare o diminuire il dislivello fra le estremità secondochè il menisco è convesso oppure concavo. Se il tubetto è fissato o collocato stabilmente sopra un sostegno con 3 piedi a vite, siccome la distanza di questi è molto maggiore di quella fra le estremità del tubo, per ottenere un piccolo spostamento di queste si richiederà un grande spostamento delle viti e l'inclinazione opportuna potrà essere ottenuta con molta esattezza; essa però dev'essere piccola, altrimenti il menisco non potrà mai esser piano e sarà un po' concavo nella parte più alta, un po' convesso nella parte inferiore. Si riconosce che il menisco è piano dalle immagini di oggetti lontani visti per riflessione, è perciò utile collocare accanto al menisco una lastrina di vetro piana ed orizzontale e paragonare le immagini prodotte da questa e dal menisco.

Per trovare rapidamente l'inclinazione necessaria perchè il menisco sia

sensibilmente piano quando la goccia è vicinissima a staccarsi, occorre disporre inizialmente il tubo in modo che il dislivello fra le estremità sia certamente troppo grande e il menisco risulti concavo; quindi si diminuisce l'inclinazione finchè il mercurio diviene piano, ciò che fa diminuire la goccia e ne impedisce la caduta, poscia si aggiunge liquido nell'imbutino, ciò che, dopo stabilito l'equilibrio, fa ridiventare concavo il menisco; si diminuisce ancora l'inclinazione, poi s'aggiunge nuovo liquido in quantità sempre minori a misura che la goccia ingrandisce e sta per staccarsi. Quando essa cade, si osserva il dislivello delle estremità del tubetto sopra un pezzo di carta millimetrata indipendente dal tubetto e con linee ben orizzontali. Se invece il menisco in equilibrio è convesso, ciò non indica che il dislivello sia maggiore di quello che si cerca, perchè il menisco si spiana a misura che la goccia cresce; inoltre il render piano il menisco col far crescere il dislivello delle estremità, fa crescer la goccia e potrebbe farla staccare anzitempo e senza che si ottenga nessuna indicazione sul dislivello cercato.

Per rendere piano il menisco ho usato anche un altro modo che forse è teoricamente preferibile ma praticamente meno facile; introdussi cioè l'una o l'altra delle estremità del tubo in un tappo forato dal quale essa sporgeva, adattavo a questo un tubetto d'assaggio, ed in esso, o per una tubulatura laterale o per un secondo foro nel tappo suddetto, esercitavo una pressione positiva o negativa, misurata da apposito manometro ad acqua, tale da render piano il menisco.

Ho anche usato un tubo la cui estremità inferiore era così lunga, che il menisco concavo vi si formava liberamente senza aderire all'orlo del tubo; la pressione in un punto della goccia era data dal dislivello fra esso punto ed il fondo del menisco diminuito dell'altezza capillare corrispondente a questo. Perchè l'equilibrio della goccia possa essere stabile, il diametro del menisco deve essere minore (circa la metà) di quello piano suddetto, e la necessaria determinazione dell'altezza capillare non piccola introduce un'altra causa d'errore.

Affinchè la goccia incominciasse a formarsi vincendo la pressione esercitata dalla sua superficie, ho usato una pipettina affilatissima colla quale portavo liquido nell'interno della goccia stessa; inoltre talvolta era utile ostruire quasi completamente l'imbutino introducendovi un filo di platino o un ago, che poi toglievo quando la goccia era già formata.

Nella seguente tabella sono riferiti i risultati medi di alcune serie di determinazioni eseguite sull'acqua con tre tubi di diverso diametro: $2r$ e $2\pi r$ indicano il diametro ed il perimetro del collo della goccia in millimetri, P il peso d'essa goccia in milligrammi, h la pressione interna nel collo della goccia espressa in millimetri d'acqua, $hr:2$ il termine di correzione voluto dalla formula (2), T_1, T_2 e T'_3 il valore erroneo, quello esatto e quello approssimato della tensione superficiale ottenuti colle formule (1), (2) e (3)' rispettivamente.

$2r$	$2\pi r$	P	h	$hr:2$	T_1	T_2
1,6	5,03	28,1	5,5	2,20	5,58	7,78
2,2	6,90	38,0	3,8	2,09	5,51	7,60
4,3	13,51	69	2,4	2,58	5,11	7,69

La temperatura ambiente era di 25°, $T'_3 = 7,65$, 7,95 e 8,34.

Diversità dei valori ottenuti per la tensione superficiale col mezzo delle goccie cadenti e con quello delle altezze capillari. — I valori precedenti della tensione superficiale e quelli riferiti in seguito, ottenuti col metodo delle goccie cadenti e calcolati sia colla formula esatta (2), sia con quella approssimata, sono notevolmente superiori a quelli ottenuti da abili sperimentatori colla misura del sollevamento dell'acqua in un tubo capillare.

Ho creduto utile di fare determinazioni alternative coi due metodi e collo stesso liquido, ed a tale scopo mi son servito di un tubo capillare a pareti spesse piegato a sifone, col ramo più lungo diviso in millimetri e calibrato.

Facendo pescare questo ramo nell'acqua, dopo osservate le solite precauzioni perchè acqua e tubo fossero ben puliti, potevo leggere sulla divisione l'altezza capillare del liquido e dedurne la tensione superficiale; quindi facendo immergere il ramo suddetto finchè la parte curva del tubo appoggiasse sull'orlo del recipiente che conteneva l'acqua, il sifone si attivava e dall'estremità del ramo corto cadevano goccie che pesate davano colla formula (3) la tensione suddetta; poscia riportando il tubo all'incirca alla posizione di prima, si formava un nuovo menisco con superficie rinnovata e si poteva ancor misurare l'altezza capillare, e così di seguito. Affinchè le goccie si staccassero da una base di piccolo diametro e fosse più esattamente applicabile la formula (3), avevo soffiato una bolla all'estremità del ramo corto del sifone, avevo tirato questa bolla in un tubetto cilindrico di 1 o 2 mm. di diametro, a pareti non molto spesse, ed avevo tagliato questo tubetto nettamente in un punto opportuno. In una dei tubi da me usato, l'altezza totale era 10 cm., quella del ramo corto 4 cm., questo aveva alla estremità il diametro 1,63 mm. mentre il diametro interno del tubo, risultante dalla calibrazione, era 0,64 mm.Inoltre l'altezza capillare fu in media 45,7 mm. ed il peso medio d'una goccia 28 mgr., essendo la temperatura 26°, e quindi si ricava pel valore T col metodo delle altezze capillari 7,29 d'accordo col valore generalmente ammesso, mentre col metodo delle goccie cadenti si ha 7,83. Risultati poco diversi ho ottenuto con altri tubi.

Giova notare che questa notevole differenza fra i valori di T, ottenuti quasi simultaneamente e sullo stesso liquido ma con due metodi diversi, non

può esser attribuita al fatto che una parte della goccia rimane aderente all'estremità del tubo da cui si stacca, perchè ciò tenderebbe invece a diminuire il peso della goccia caduta e quindi il valore relativo di T. Neppure può supporsi che il peso della goccia risulti aumentato, perchè essa ha continuato a ingrossarsi mentre la goccia stava distaccandosi, perchè uguali valori si ottengono ostruendo con un filo metallico il tubo capillare in modo che le goccie si accrescano lentissimamente.

Una spiegazione che mi par plausibile della suddetta differenza, si è che la superficie del menisco, che è piccolissima, scorrendo lungo le pareti del tubo capillare vi s'imbratti alquanto, mentre in una superficie che va aumentando, come quella delle goccie, il grado d'impurità della medesima va diminuendo.

Differenze fra il peso della goccia aderente e quello della goccia caduta. — Nella formula (2) P rappresenta il peso della goccia o porzione di goccia ancora aderente alla pipetta, ed esso non è facilmente determinabile direttamente. Se si prende come limite superiore della goccia la base della pipetta (come si fa per le goccie piccole o medie), e si chiama P' il peso della goccia caduta e P''' quello del menisco rimasto aderente alla base della pipetta dopo la caduta della goccia, e si suppone inoltre che l'afflusso del liquido sia trascurabile nella breve durata del distacco della goccia, sarà $P = P' + P'''$. Se invece, come avviene per le goccie grandi (quali si formano coll'acqua all'estremità d'un tubo di 5 mm. di diametro), la goccia presenta nel collo una gola o strozzatura [1], si suole, ed è naturale, considerare la sezione di raggio minimo come limite superiore della goccia. In questo caso se P e P'' sono i pesi del liquido sottostante e sovrastante alla sezione suddetta, P' e P''' quelli della goccia caduta e del menisco residuo, siccome $P + P'' = P' + P'''$ sarà $P = P' + (P''' - P'')$. Finalmente nel caso delle goccie maggiori che hanno la forma di una campana rovesciata o d'una coppa ad orli svasati, non si può stabilire con sufficiente approssimazione dove avvenga il distacco della goccia; è quindi opportuno prendere la base della pipetta come limite superiore della goccia stessa (ciò che è possibile anche per le goccie con strozzatura) e porre $P = P' + P'''$, dove P''' ha un valore rispetto a P' molto maggiore che non nel caso delle goccie piccole; inoltre non sarà possibile supporre $\cos \alpha = 1$.

Ho creduto utile determinare in alcuni casi per le tre forme tipiche suddette di goccie, la grandezza della correzione che bisogna aggiungere al peso della goccia caduta per avere quello della goccia aderente, e perciò ho proiettato sopra uno schermo l'immagine ingrandita della goccia aderente e

[1] Guye e Perrot in un esteso e pregevolissimo studio sulle goccie (*Archive des Sciences*, 1902) sembrano considerare questa strozzatura come transitoria e instabile; però nelle goccie grandi (per l'acqua $2r = 4$ a 5 mm.) essa è stabile e ben evidente.

del menisco residuo e ne ho disegnato i contorni. Già Hagen s'era occupato di questa correzione per la quale aveva stabilito un valore empirico; egli però ammetteva la formula inesatta (1) cui cercava di soddisfare, ed il valore da esso trovato non può valere per la formula esatta.

Il menisco residuo ha la forma d'una calotta quasi esattamente emisferica nel caso delle goccie minori, colla freccia tanto minore del raggio della base di esso menisco e della pipetta quanto maggiore è questo: il suo volume sarà quindi uguale o minore di $0{,}67\pi r^3$, e se si chiama R il raggio della goccia caduta ridotta sferica, l'errore relativo che si commette nel trascurare questo menisco sarà uguale o minore di $r^3 : (2R^3 + 1)$. Questo errore è dunque inferiore ad $1 : 17$ se $r : R = 0{,}5$, inferiore ad $1 : 126$ se $r : R = 0{,}2$, ecc. e sarà quindi spesso del tutto trascurabile o facilmente calcolabile, senza misure supplementari; solo nel caso delle goccie più grandi sarà opportuna una misura approssimata della freccia della calotta per calcolare più esattamente il volume di essa e quindi il suo peso P'''.

Nelle goccie del 2° tipo il menisco residuo (P''') e la parte della goccia (P'') sovrastante alla sezione di raggio minimo hanno la massima parte comune, e la loro differenza, che si riduce a quella fra il fondo del menisco che sporge alquanto dalla sezione suddetta ed un anello a sezione triangolare, non può essere molto grande. Nel disegno d'una goccia aderente a un tubo di 4,9 mm. di diametro, questo appariva di 180 mm., quelli della sezione minima e della sezione massima (ventre) erano di 160 e 170 mm. Il fondo del menisco sporgente dalla sezione minima aveva 108 mm. per raggio della base, 20 mm. di freccia, 83 mm. di raggio di curvatura. Siccome l'ingrandimento lineare era di 36, il volume vero di questo fondo era di 3 mm.^{3} mentre quello dell'anello suddetto era di 4 mm.^{3} e quello della goccia caduta dedotto dalle pesate 69 mm.^{3}. L'errore che si commetteva nel valore di P prendendo in sua vece P' e trascurando la correzione $P''' - P''$ era $1 : 70$ del valore di T.

È tuttavia da notare che la determinazione della grandezza della correzione nel modo ora indicato non è suscettibile di molta precisione, perchè la sezione meridiana nella gola ha una curvatura molto piccola ed il suo punto di contatto colla verticale e quindi la posizione della sezione di raggio minimo, risulta poco ben determinata e l'errore in volume che può risultare è grande poichè l'area di essa sezione è pure grande. Inoltre, nelle mie determinazioni i contorni disegnati a mano presentavano incertezze (tremolii, interruzioni, doppie linee) che nascoste dalla sfumatura delle immagini apparivano notevoli quando poi cercavo il suddetto punto di contatto. Finalmente mentre la forma della goccia dipende solo dalla densità e tensione superficiale del liquido, quella del menisco può dipendere, forse in modo sensibile, dalla sua viscosità e quindi dal processo di separazione della goccia.

Nelle goccie del 3° tipo se si volesse porre $P = P'$, ossia supporre

uguali i pesi della goccia aderente e di quella caduta, rimarrebbe più incerta che nel caso precedente la sezione che limita superiormente la goccia, poichè il punto ove la sezione medesima ha la tangente verticale è meno ben determinato, inoltre P″ e P‴ sono molto grandi e non si può ammettere nemmeno approssimativamente che essi siano uguali. Tuttavia i valori di T che si ottengono in questo modo (applicando cioè la formula $T = P' : 2\pi r + pr : 2$) sebbene inesatti non sono molto lontani dal vero; è da notare che essa formula dà valori un po' minori del vero per le goccie piccole, poichè una parte della goccia non cade, e valori maggiori del vero per le goccie grandi, nelle quali una porzione del peduncolo cade e s'incorpora colla goccia durante il distacco; essa può dare quindi valori abbastanza esatti per le goccie di media grandezza.

Diametro più opportuno del tubo dal quale si staccano le goccie. — Quando si vuol determinare la tensione superficiale d'un liquido col metodo delle goccie cadenti, si rimane in dubbio sul diametro del tubo d'efflusso più conveniente per l'esattezza; gli sperimentatori che hanno usato questo metodo e si servirono di pipette di vario diametro, ed i trattati che lo descrivono, non danno indicazioni in proposito.

Credo che per molti rispetti, fra i diametri possibili e adatti per lo scopo attuale, i minori sono da preferirsi. La determinazione del peso P d'una goccia non è molto diversa da quella della capacità di un pallone mediante pesata dell'acqua contenutavi; ora è evidente che questa determinazione può farsi tanto più esattamente quanto minore, relativamente alla capacità, è la sezione del collo, quindi per analogia si potrà ammettere lo stesso per il peso della goccia. Nel caso della calibrazione del pallone, l'errore precipuo deriva da imperfetto apprezzamento della posizione del livello del liquido, nel caso delle goccie dalle circostanze considerate nell'articolo precedente.

L'uso di pipette di piccolo diametro terminale rende inoltre legittimo l'uso della formula (3), senza che occorra la misura della pressione interna; inoltre la quantità di liquido che rimane aderente alla pipetta, facilmente calcolabile, è così piccola che la correzione relativa si può ritenere affatto trascurabile.

Nella tabella riprodotta nella Nota precedente, i valori della tensione superficiale ottenuti colle pipette del minor diametro risultano un po' minori degli altri; per assicurarmi se ciò derivi veramente dalla piccolezza del diametro, feci nuove esperienze colle pipette più sottili che mi fu possibile ottenere, fondendo col dardo della lampada un tubo sottile e tirandolo rapidamente.

Lavata una di queste pipettine, fissata verticalmente ad un sostegno e ripiena d'acqua, l'efflusso attraverso il tubo esilissimo era molto lento e conveniva accelerarlo esercitando alla sommità della pipetta, mediante una pera di gomma ed un tubetto pure di gomma, una pressione nell'aria e sul liquido. Il peso di dieci goccioline ottenuto colla bilancia di Mohr fu di 28 mgr.,

quello di altre dieci goccioline 29 mgr.; quindi il peso medio d'una gocciolina fu di 2,85 mgr. Il raggio della goccia ridotta sferica era R = 0,88 mm., il diametro del tubo esilissimo da cui si staccavano le goccie misurato al microscopio con micrometri oculare ed obbiettivo, risultò di 0,124 mm.; quindi la formula (1) darebbe per la tensione superficiale 7,31 mgr./mm., mentre la formula (3) dà il valore 7,82.

In un'altra pipetta il diametro del tubetto era 0,089 mm., il peso di 50 goccioline fu rispettivamente 80 mgr., cioè 1,6 mgr. per la goccia media; il raggio di questa era 0,726 e la tensione superficiale risulta 7,39 colla formola (1), 7,74 colla formola (3).

Quindi anche con pipette affilatissime si possono ottenere buoni valori della tensione superficiale; esse però sono molto fragili, si ostruiscono facilmente, laonde è preferibile usare pipette meno esili.

Goccie complete. — Gli errori che possono derivare dalla possibile differenza fra il peso P che comparisce nelle formule ed il peso P′ della goccia caduta, si possono sicuramente evitare se si determina il peso delle cosidette goccie complete, cioè per es., se appena caduta la goccia si interrompe l'afflusso del liquido e con una lista di carta da filtro, già pesata assieme al recipiente che riceve le goccie, si assorbe il liquido del menisco e lo si pesa assieme alla goccia. Tuttavia Guye e Perrot (Archives des Sciences, 1902) ottennero anche con questo metodo e colla formola (1) valori discordi se ottenuti con tubi di diverso diametro.

È chiaro che anche in questo caso occorre tener conto della pressione interna e misurarla per es. per mezzo del tubo ad S. È anche da notare che se il tubo da cui si staccano le goccie ha un grande diametro, occorrerà anche tener conto dell'angolo α che comparisce nella formula (2); se il diametro del tubo è piccolo ciò non è necessario; ma anche gli errori derivanti dalla differenza fra P e P′ sono minori e facilmente calcolabili, e la determinazione del peso delle goccie complete non è punto necessaria.

Si possono anche evitare gli errori suddetti determinando il peso della goccia mentre è ancora aderente, col proiettarne e disegnarne l'immagine su di uno schermo, determinarne l'area e quindi il volume corrispondente per mezzo del teorema di Guldin. Questo metodo apparentemente semplice, richiede moltissimo tempo e può solo essere usato a scopo di studio; ho eseguito parecchie determinazioni con esso (anche collo scopo di calcolare il volume del menisco residuo), ma siccome i risultati sono meno concordi di quelli ottenibili con metodi di gran lunga più agevoli, credo inutile pubblicare i risultati.

Mi pare quindi dimostrato che il metodo delle goccie cadenti, per goccie piccole e lento afflusso del liquido, coll'uso della formula (3) suddetta, dà il valore della tensione superficiale dei liquidi con esattezza uguale e forse maggiore, e con minor dispendio di tempo e cure che cogli altri metodi.

Fisica. — *Influenza d'una deformazione sulla coppia di torsione d'un filo metallico.* Nota del prof. Guido Ercolini [1], presentata dal Socio A. Ròiti.

1. I fenomeni elastici che presenta un filo metallico, già assai complicati quando su di esso si provoca una semplice deformazione che non sia piccolissima, lo diventano ancora molto di più, se si assoggetta a due deformazioni simultanee. Eppure l'utilità di questo studio si manifesta subito, se si pensa come esso abbia mostrato che le deformazioni permanenti non sono indipendenti fra loro, al contrario di ciò che tutte le teorie attualmente proposte intorno ad esse, più o meno implicitamente, ammettono.

Però, mentre finora si sono studiate, almeno in casi assai interessanti, le relazioni che esistono fra la trazione e la torsione, niente si conosce intorno ai fenomeni generati dalla trazione e flessione simultanee; e perciò, date le singolari deformazioni che può subire un filo per grande flessione [2], mi parve utile di occuparmi della questione.

Il fenomeno che ho trovato mi ha spinto ad esaminare altri casi notevoli di deformazioni sovrapposte.

2. La disposizione che ho adottato per esaminare con continuità come varia la coppia di torsione di un filo che venga assoggettato a flessione, è la seguente:

Il filo in studio è fissato sul cilindro, su cui deve avvolgersi, che è di acciaio, ad asse orizzontale e il cui sostegno, costituito da due robuste ghiere di ottone, può girare, di moto praticamente uniforme, intorno ad un asse verticale che coincide con quello del filo. L'estremità inferiore di questo è libera; porta un gancio per attaccarvi dei pesi ed un dinamometro bifilare che dà in ogni istante il valore della coppia di torsione. È questo costituito da una leggera striscia orizzontale di legno, rigidamente collegata col filo, dalle cui estremità, distanti circa 14 cm., pendono due sottili fili metallici che sostengono un'altra sbarretta di legno, munita lateralmente di due coppie di piccoli cilindri di acciaio, che abbracciano due canne metalliche verticali e parallele e mantengono così la parte inferiore del dinamometro in azimut costante.

Per conoscere la rotazione dell'altra, causata dalla torsione dell'estremità superiore del filo, un anello metallico, fissato alla prima sbarra di legno, sostiene una striscia di carta divisa in 360 parti uguali. Poichè è impossi-

(1) Lavoro eseguito nel R. Liceo Garibaldi di Napoli. Luglio 1906.

(2) Nuovo Cim., aprile 1906.

bile servirsi di un cannocchiale, le letture si riferiscono ad un lungo filo bianco, teso verticalmente davanti all'apparecchio, ponendo l'occhio in modo da far sovrapporre questo filo, quello in studio e le loro immagini date da uno specchio piano: si apprezza il terzo di grado.

La sensibilità del dinamometro si varia con pesi che si applicano alla sua parte inferiore togliendoli di sul filo metallico, in modo che questo si trova sempre soggetto ad una trazione costante.

Per la flessione ho adoprato quattro cilindri di 0,5 , 1 , 2 e 4 cm. di diametro.

I fili studiati, provenienti da un'unica matassa, sono di rame, tutti stirati del 5 %, lunghi, sotto tensione, 100 cm. e del diametro di cm. 0,04.

Ho prodotto torsioni da 2 a 80 giri completi, e dopo ognuna, avvolgendo il filo uniformemente, osservo la variazione della coppia leggendo la rotazione del dinamometro dopo ogni giro del cilindro di avvolgimento.

Il fatto che ho trovato fin dal principio è la rapida diminuzione permanente della coppia nei primi giri di flessione. Così, p. es., pel filo $C_{u_{27}}$, assoggettato a 500 g. e avvolto sul cilindro più sottile, ho avuto:

n	C
0	8356
1	5531
2	4077
3	2821
4	2170
5	1675
10	673

ove n indica il numero dei giri del cilindro, C la coppia in unità arbitrarie, il primo valore della quale è dovuto ad una torsione di 3600°.

L'avvolgimento di meno di un terzo del filo ha ridotto la coppia ad un valore più di dodici volte minore, che però si è mantenuto all'incirca costante in tutto il resto della flessione.

Nello svolgimento la coppia si mantiene praticamente costante e alla fine si verifica sempre una piccola coppia residua.

Se invece, dopo la torsione, si detorce fino a giungere alla coppia nulla, la flessione non genera alcun'altra coppia.

E poichè la diminuzione rapida di coppia si è sempre verificata, con intensità diversa nelle varie condizioni, ho osservato la sua variazione col ripetersi delle flessioni, torcendo il filo sempre dello stesso numero di gradi dopo ogni distendimento.

Riporto per brevità solo i principali valori della coppia in cinque flessioni successive per fili tesi con 1000 g. e torti di 3600°. D indica il diametro del cilindro di avvolgimento, $C_1 \ldots C_5$ le coppie contate dalla posi-

zione iniziale di partenza, alla quale è pure riferita la residua segnata nelle linee C_r.

C_u	D	n	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
33	0,5 cm.	0	7818	9320	9567	10027	9861
		1	4946	6689	7119	7234	7616
		3	2425	3777	4177	4556	4866
		5	1482	2471	2781	2983	3267
		10	637	1071	1172	1225	1360
		55	627	498	665	680	700
			$C_r =$ 530	680	710	780	798
64	1 cm.	0	8946	9924	9980	10408	10245
		1	5571	6877	6981	7304	7392
		3	2652	3647	3775	3965	4124
		5	1329	1994	2061	2193	2207
		10	498	831	997	1010	1207
		29	326	280	335	350	365
			$C_r =$ 831	997	1166	1170	1175
68	2 cm.	0	8651	9832	10300	10623	9838
		1	5571	6261	6681	7218	7300
		3	2981	3651	4000	4300	4515
		5	1329	1994	2180	2320	2615
		10	997	1000	1181	1310	1600
		15	500	240	508	610	720
			$C_r =$ 1329	1660	1890	2100	2300
72	4 cm.	0	8053	8787	8809	8911	8800
		1	4610	5457	5623	5956	6608
		3	1991	2658	2700	2991	3289
		5	690	1102	1229	1330	1562
		7	332	298	498	510	665
			$C_r =$ 1495	1550	1820	2000	2166

Da questi risultati si deduce principalmente che:

Il valore della coppia iniziale cresce assai dalla prima alla seconda torsione, di meno nelle successive; ma ho trovato sempre che la diminuzione è molto lenta nelle operazioni successive alla quinta. Se nel piano n-coppia si tracciano le curve corrispondenti ai valori riportati, si trova che quella di C_1 è sempre più bassa delle altre, che sono fra loro assai vicine e che, almeno nei valori più piccoli di C, si elevano sempre di più.

Il valore finale della coppia, quando cioè il filo è completamente avvolto, diminuisce da C_1 a C_2 per poi crescer sempre; sicchè la seconda flessione finisce per annullare anche parte del valore della prima C_r.

La coppia residua C_r va sempre aumentando e col numero delle flessioni, e col diametro dei cilindri.

Tutto ciò mostra che è la prima flessione che, più delle successive, incrudisce i fili, i quali al di là della quinta presentano variazioni sempre più piccole, finchè si rompono, assai prima però che se non fossero stati torti.

Se dalle misure eseguite si deduce la variazione di coppia generata dalla prima flessione di uno stesso tratto di filo pei quattro cilindri, riportando le curve che così si ottengono nel piano lunghezza-coppia ad uno stesso punto A, si hanno quelle a sinistra della fig. 1, che mostrano come al crescere di D diminuisca rapidamente l'effetto della flessione sulla coppia. A destra si vedono le curve corrispondenti a fili nelle stesse condizioni, ma torti con 20 giri completi. Esse sono più vicine tra loro, e quelle date dai cilindri più sottili si abbassano meno rapidamente delle precedenti; cioè al crescere della torsione, diminuisce l'influenza della flessione più grande.

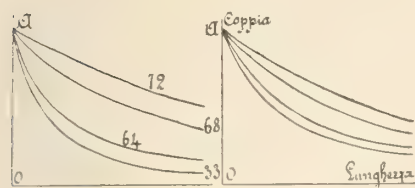



Fig. 1.

La trazione non altera sensibilmente l'andamento generale di questi fenomeni.

Ho fatto anche una serie di esperienze per esaminare l'effetto delle successive flessioni su fili torti alternativamente in sensi contrarî, e qui riporto i principali risultati ottenuti, sotto carica di 1000 g., per torsioni di 10 giri completi; C_δ e C_s indicano le coppie dovute a torsioni in un senso e nell'altro.

C_u	D	n	C'_δ	C'_s	C''_δ	C''_s	C'''_δ	C'''_s
42	0,5 cm.	0	6413	8108	8291	9033	8169	8769
		1	4049	5752	6307	7042	6845	6911
		3	1972	3284	4251	4485	4803	4724
		5	1220	1823	2927	2991	3199	3161
		10	688	459	1447	1161	2039	1070
		55	680	325	860	800	1200	920
			$C_r =$ 459	— 916	1068	— 1247	1069	— 1350
69	2 cm.	0	8651	10657	10927	11732	11732	12123
		1	4932	7138	8053	8353	8799	8799
		3	2322	3636	5092	4932	5730	5571
		5	997	2487	3036	3145	4124	4182
		10	498	1660	1992	2157	2487	2652
		15	400	1200	897	1315	1450	1625
			$C_r =$ 997	— 2652	2981	— 3145	3309	— 3500

È da osservare che qui i valori di ogni coppia sono riferiti alla posizione di riposo assunta dal dinamometro dopo ogni distendimento dei fili.

Le curve, che nel piano *n*-coppia rappresentano questi risultati, hanno un andamento simile a quelle del caso precedente. Tanto le C_δ come le C_s vanno successivamente innalzandosi; però la C_δ'' dista più da C_δ' che da C_δ''' e così pure per le C_s; e anche la distanza fra C_δ' e C_s' è maggiore di quella fra C_1 e C_2 del primo caso. Le torsioni in sensi inversi producono un rincrudimento maggiore di quelle nello stesso senso.

Anche ora il valore assoluto della coppia residua aumenta al crescere del numero delle flessioni e del diametro del cilindro di avvolgimento.

L'insieme dei fatti osservati porta a concludere che « la curva delle coppie in funzione della lunghezza del filo avvolto tende verso la coppia nulla secondo una legge rapida, che l'avvicina tanto più presto all'asse delle coppie nulle, quanto più grande è la flessione ».

Una deformazione che non interessa che una porzione di un filo può dunque quasi annullare permanentemente la sua coppia di torsione.

3. Ma anche la filiera, come la flessione, permette di operare una deformazione su di un tratto di filo; era quindi naturale di vedere se anche in tal caso si verifica lo stesso fenomeno.

Ho perciò adoprato una filiera in acciaio, che ho collocata al posto dei cilindri di flessione, ed ho adottato la stessa disposizione precedente.

Riferisco qui le esperienze eseguite su due fili: C_{u_9} è teso con 35 g., $C_{u_{10}}$ con 500; entrambi sono torti con 10 giri completi, sono lunghi 100 cm. e vengono fatti passare attraverso un foro che provoca un allungamento del 68 %. Con *mm.* indico il numero di millimetri di cui si accorcia il filo che pende verticalmente.

C_u	C	*mm.*	C_u	C	*mm.*
9	8946	0	10	8203	0
	2652	10		2487	10
	975	19		831	20
	665	29		166	29
	333	39		0	39
	0	49		0	50

Come si vede il passaggio di un piccolo tratto di filo attraverso la filiera annulla completamente la coppia di torsione.

La variazione di questa risulta meno rapida, più piccolo è l'allungamento prodotto dalla filiera.

4. Per vedere se anche la trazione produce lo stesso effetto, ho ricorso alla disposizione che adottai in ricerche precedenti (¹).

Un filo rincotto, lungo 100 cm. e soggetto alla tensione costante di 100 g., vien torto nel mezzo con legge sinusoidale nel tempo, facendo rotare un dinamometro trifilare a spirale cilindrica. A 15 cm. dal punto di attacco il filo porta saldata una piccola lastrina di ottone a cui è legato un recipiente costituito da due canne di vetro concentriche che, essendo l'asse dell'interna sul filo in esperienza, viene a trovarsi entro la spirale-dinamometro Attraverso le spire di questa, dopo aver prodotto una torsione di 2500° e arrestato il moto dell'apparecchio, faccio effluire del mercurio entro il recipiente e osservo la variazione della coppia. Riferisco i risultati ottenuti durante l'efflusso, indicando con C le coppie in unità arbitrarie e con a l'allungamento in divisioni della scala:

	C	n
0	6400	505
1	6300	510
2	6200	514
3	6100	517
4	6000	522
5	5900	528
6	5800	534
7	5700	541
8	5550	548
9	5400	559
10	5250	569
11	5000	584

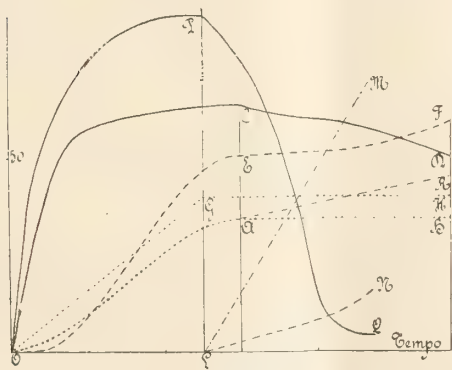



Fig. 2.

Nella figura 2 è schematicamente rappresentata tutta l'esperienza nel piano tempo-deformazione.

(¹) Nuovo Cimento, gennaio-febbraio 1906.

S'impone la torsione sinusoidale OA e la coppia varia secondo OC, l'allungamento secondo OE. In A si arresta la torsione, che si mantiene costante (AB), e si comincia l'efflusso (AR); l'allungamento varia secondo EF, la coppia secondo CD.

Il fenomeno cercato, sebbene appena iniziato, come mostrano le curve EF e CD, e ciò a causa dell'insufficienza del mercurio aggiunto (900 g.), è pure assai evidente.

Adottando la disposizione usata per la flessione, ho potuto attaccare, a un terzo di lunghezza di un filo di 100 cm. e stirato del 5 %, un recipiente capace di 2500 g. di mercurio, ed ho avuto i risultati rappresentati con le altre curve della stessa figura 2. Si torce secondo OG e poi si procede a torsione costante GH. In G si comincia l'efflusso del mercurio secondo LM e si legge l'allungamento LN. La coppia, che in principio ha variato come OP, procede poi secondo PQ.

Si scorge subito che allorchè il filo, per l'aggiunta del peso, comincia ad allungarsi, la coppia diminuisce rapidamente, avvicinandosi all'asse delle coppie nulle.

Se si stira *tutto* un filo assoggettato a una coppia di torsione, si sa [1] che questa si annulla ben presto: le presenti esperienze provano che basta produrre un allungamento *su un solo tratto* del filo per avere lo stesso fenomeno.

5. Anche operando sul filo intero, se si assoggetta *contemporaneamente* a torsione e a trazione, allorchè questa non provoca deformazioni troppo grandi, ho già mostrato [2] che si ha principalmente una alterazione delle curve di trazione, a seconda della differenza di fase fra i moti sinusoidali che generano le deformazioni stesse, mentre la curva delle coppie è poco influenzata.

Resta da vedere l'effetto di una grande trazione sulla coppia in queste condizioni.

Con gli stessi apparecchi, usati nell'altra mia ricerca, ho sperimentato su fili rincotti, assoggettati alla trazione massima di 2500 g., che vi provoca un allungamento permanente del 4 % circa.

Riferisco le esperienze eseguite con quattro di essi: su C_1 ho prodotto la sola trazione, su C_2 questa e la torsione di circa 1250°, che sono in differenza di fase φ di 180°; in C_3 e C_4 φ è rispettivamente 120° e 60°, la torsione partendo in ogni caso da zero. Gli allungamenti sono in divisioni della scala, le coppie in unità arbitarie.

[1] Bouasse, Annales d. l. Fac. d. Sciences d. Toulouse, 1898-1902.

[2] Loc. cit.

	Allungamenti				Coppie		
	C_{u_1}	C_{u_2}	C_{u_3}	C_{u_4}	C_{u_2}	C_{u_3}	C_{u_4}
1	1	1	6	240	900	733	125
2	3	3	18	471	2930	1035	400
3	7	8	96	635	4650	0	925
4	13	17	358	728	5390	0	1710
5	20	37	631	769	4325	325	2800
6	30	74	856	785	2725	980	4350
7	118	150	1024	792	930	1530	5510
8	423	360	1116	795	595	2492	6900
9	639	618	1154	794	590	3650	7650
10	855	842	1161	791	650	4275	8100
11	1008	988	1159	786	710	4500	8300
12	1071	1057	1156	781	930	4510	8415

Nel piano tempo-deformazione questi risultati sono rappresentati nella figura 3. Coll'origine in O si vedono le curve corrispondenti a C_{u_1} e C_{u_2},

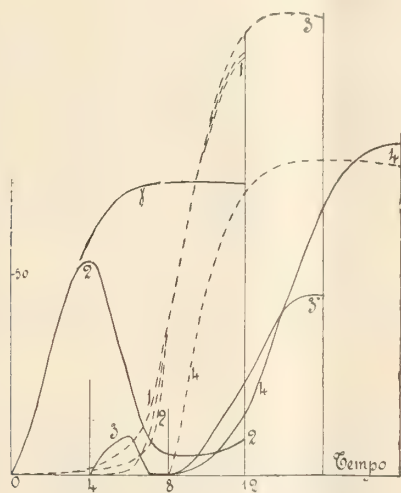



Fig. 3.

la γ rappresentando la variazione della coppia di un filo uguale per la stessa torsione, sotto una trazione costante di 100 g. In *4* partono le curve del C_{u_3} e in *8* quelle del C_{u_4}; gli allungamenti son sempre a linee tratteggiate.

Si vede che:

Quando $\varphi = 180°$ la coppia cresce rapidamente finchè l'allungamento è piccolo, ma tosto che questo comincia a crescere, la curva della coppia si abbassa presto, avvicinandosi all'asse delle coppie nulle.

In $\varphi = 120°$ la variazione di lunghezza annulla il piccolo valore assunto dalla coppia, che poi cresce assai, nonostante l'allungamento seguiti a prodursi in abbondanza.

In $\varphi = 60°$ esso comincia subito e la coppia cresce da prima un poco lentamente, per giunger poi ad un valore più elevato che nei casi precedenti, a causa dell'incrudimento dovuto alla trazione.

Queste esperienze mostrano nettamente che la diminuzione di coppia si ha sempre quando l'allungamento *comincia* ad esser grande, ma durante la sua formazione i fili si rincrudiscono molto.

Dunque anche per deformazioni *contemporanee* la coppia è notevolmente influenzata da una grande deformazione.

6. Rimane ancora un caso da esaminare. L'esperienza mostra che una torsione permanente produce un allungamento del filo torto tanto più sensibile, quanto maggiore è la trazione a cui esso è soggetto. Si può porre il problema: Se ad un filo si applica un peso inferiore a quello che vi provocherebbe un forte allungamento permanente, e poi si sottopone a torsione, come varia la coppia durante l'allungamento che essa necessariamente genera?

Un filo rincotto e lungo 100 cm. è teso con 2000 g. e torto nel mezzo, di circa 1250°, con legge sinusoidale; i valori della coppia e dell'allungamento ottenuti sono i seguenti:

	C	*a*
1	435	7
2	700	41
3	1210	66
4	1621	94
5	1835	128
6	2200	168
7	2490	200
8	2690	228
9	2900	252
10	3000	270
11	2890	282
12	2750	286

Nella figura 4 sono tracciate le due curve corrispondenti C ed *a*, mentre le γ e α sono quelle della variazione di coppia e di allungamento di un filo identico, sottoposto alla stessa torsione e alla trazione costante di 100 g.

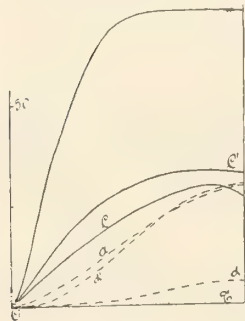



Fig. 4.

Il valore della coppia è, come si vede, molto meno elevato, essendo molto maggiore quello dell'allungamento.

Un altro filo uguale, assoggettato inizialmente a 2500 g., dà le curve C′ e *a*′.

Il rincrudimento provocato dal peso (chè fin da quando comincia ad agire, e quindi prima della torsione, esso produce un certo allungamento) innalza la curva delle coppie.

Ma è manifesto che minore è la variazione di lunghezza prodotta da una data torsione, più grande è la coppia che essa genera.

7. Da tutti i fatti osservati si può concludere che:

1°. Una deformazione (per flessione, passaggio alla filiera, trazione), *operata su di una porzione di un filo torto*, diminuisce o annulla la coppia di torsione, e tanto più rapidamente, quanto più la deformazione è grande.

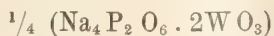
2°. Assoggettando un filo *contemporaneamente* a torsione e a grande trazione, allorchè l'allungamento *comincia* ad esser considerevole, la coppia decresce rapidamente e può anche annullarsi, a seconda della fase in cui si trovano le due deformazioni; ma col procedere dell'allungamento, il filo si incrudisce e la coppia cresce.

3°. Maggiore è l'allungamento provocato dalla sola torsione in un filo teso, minore è il valore della coppia da essa generata.

Le deformazioni permanenti non sono indipendenti fra di loro, anche quando una di esse si compia su una parte del filo già alterato dall'altra.

Chimica. — *Sull'acido ipofosforico* (1). Nota di N. Parravano e C. Marini presentata dal Socio S. Cannizzaro.

A differenza dell'acido molibdico (2), l'acido tungstico si scioglie poco nella soluzione di ipofosfato neutro di sodio. Per questa ragione di misure di complessi tungstici abbiamo potuto fare solo quelle riferentisi ad una soluzione la cui composizione corrisponde alla formola $Na_4\,P_2\,O_6\,.\,2WO_3$. Queste soluzioni si ottenevano mescolando acido libero e tungstato sodico nel rapporto di una molecola dell'uno per due dell'altro.

$$\tfrac{1}{4}\,(Na_4\,P_2\,O_6\,.\,2W\,O_3)$$

100 cc. di liquido di partenza contenevano gr. 0,1265 di acido ipofosforico, e gr. 0,5158 di $Na_2\,WO_4\,.\,2H_2O$.

$v = 10^{-3}\varphi$	μ_1	μ_2	μ
32	79.9	80.2	80.1
64	87.9	87.2	87.7
128	95.0	95.5	95.2
256	100.0	100.1	100.1
512	107.3	107.6	107.4
1024	117.8	117.2	117.5

$$\Delta(\mu_{1024} - \mu_{32}) = 37.4.$$

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Roma.

(2) V. Nota fascicolo precedente.

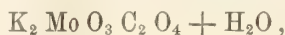
Ora quali deduzioni è lecito trarre dai valori sopra riferiti? Si può asserire che si formino in soluzione i sali complessi la cui esistenza sembra giustificata dai valori di Δ?

Premettiamo anzitutto a questo riguardo che, sebbene con le determinazioni di potere conduttivo di miscugli di liquidi non si possa sempre definire quantitativamente la natura dell' equilibrio che si forma nel miscuglio, è fuori dubbio però che dai valori della conducibilità si può arguire se ioni differenti si sono uniti in soluzione a costituire un complesso. La formazione di questo è rivelata dalla deviazione che le proprietà del miscuglio dimostrano da quelle che dovrebbero essere se calcolate in modo puramente additivo dalle proprietà dei componenti. Ora, nel caso nostro, l'aggiunta di una molecola di acido molibdico ad una di sale neutro provoca soltanto un piccolo aumento nel valore del potere conduttivo, per modo che la conducibilità del sistema $Na_4 P_2 O_6 . Mo O_3$ è ben diversa da quella che additivamente potrebbe calcolarsi da $Na_4 P_2 O_6$ ed $Mo O_3$; e, quel che è notevole, i valori di μ della nuova soluzione dimostrano una regolarità di accrescimenti con le diluizioni, che non si osserva nella soluzione del sale tetrasodico. L'acido molibdico perciò si condensa con l' ipofosfato, l'influenza acceleratrice costitutiva dell' anidride molibdica che si addiziona prevale sulla influenza ritardatrice puramente additiva, e ne risulta una conducibilità un po' superiore a quella dell'ipofosfato semplice.

Vi è da notare ancora che l'aggiunta successiva di altre quantità di acido molibdico, anzichè provocare ulteriore aumento di potere conduttivo, produce invece sempre diminuzione. Ecco infatti i valori ottenuti per le diverse proporzioni di anidride molibdica a diluizione $v = 32$:

$$^1/_4 \, Na_4 P_2 O_6 +$$

$+ ^1/_4 (Mo O_3)$	$+ ^1/_4 (2Mo O_3)$	$+ ^1/_4 (3Mo O_3)$	$+ ^1/_4 (4Mo O_3)$
92.5	87.8	84.5	79.0

Che cosa è stato osservato invece in altri casi? Grossmann e Krämer [1] hanno determinato la conducibilità del molibdenossalato potassico

$$K_2 Mo O_3 C_2 O_4 + H_2O,$$

e per verificare la possibilità della formazione di un dimolibdenossalato hanno pure fatto le misure di un miscuglio preparato aggiungendo la quantità necessaria di acido molibdico ad una quantità pesata di $K_2 Mo O_3 C_2 O_4$. Ecco i valori che hanno ottenuto nei due casi:

	$^1/_2 K_2 C_2 O_4 . Mo O_3$		$^1/_2 K_2 C_2 O_4 . 2Mo O_3$	
$v = 10^{-3}\varphi$	μ		μ	
32	107.5		110.5	
64	114.5		127.2	
128	121.0	$\Delta = 33.3$	144.8	$\Delta = 91.9$
256	126.6		162.8	
512	132.5		180.4	
1024	140.8		202.4	

(1) Zeit. für An. Ch. *41*, 43.

Come si vede, l'aggiunta di nuova quantità di acido molibdico provoca un aumento sensibile del potere conduttivo, e mentre nel sale con $1Mo\,O_3$ si ha $\Delta = 33.3$, nel miscuglio la cui composizione corrisponde al sale con $2Mo\,O_3$ si arriva ad avere $\Delta = 91.9$. Sebbene i dimolibdenossalati esistano allo stato solido [1], pure, siccome la molecola di acido molibdico aggiunto eleva la conducibilità della soluzione e fa crescere il valore di Δ da 33.3 a 91.9, non si può ammettere in soluzione l'esistenza di un sale bibasico $K_2\,C_2\,O_4 \,.\, 2Mo\,O_3$; certo, alle diluizioni studiate, nel miscuglio non si ha condensazione a dimolibdenossalato.

Nel caso nostro invece l'aggiunta di un' altra molecola di acido molibdico alla soluzione $Na_4\,P_2\,O_6 \,.\, Mo\,O_3$ anzichè aumento produce diminuzione del potere conduttivo, mentre il valore di Δ resta uguale a 40.9, quanto cioè danno i sali di sodio normalmente dissociati degli acidi tetrabasici. E questo, a parer nostro, non può spiegarsi altrimenti che ammettendo che l'acido molibdico continui a condensarsi, e che quindi, siccome col crescere del numero di atomi di cui è composto un anione ne diminuisce la mobilità, col crescere del numero di molecole di anidride molibdica che entrano a formare l'anione complesso, diminuisce la conducibilità della soluzione. Il fatto che le soluzioni $Na_4\,P_2\,O_6 \,.\, 2Mo\,O_3$ danno gli stessi valori di conducibilità sebbene ottenute per vie differenti, mentre additivamente nei due casi si calcolerebbero numeri ben diversi, dimostra pienamente che in esse esiste un sale complesso di quella composizione.

I valori ottenuti per i miscugli con tre e con quattro molecole di anidride molibdica provano che in queste soluzioni alle diluizioni più piccole la condensazione continua a prodursi, ma che, a diluizioni spinte, il complesso comincia a scindersi.

La minore conducibilità del complesso tungstico di fronte a quella del molibdico di eguale composizione è d' accordo con la minore conducibilità che i tungstoperiodati, ad esempio, hanno di fronte ai molibdoperiodati analogamente costituiti [2]. Lo stesso dicasi pure del valore di Δ che per $Na_4\,P_2\,O_6 \,.\, 2W\,O_3$ è di 37.4, mentre per $Na_4\,P_2\,O_6 \,.\, Mo\,O_3$ è di 40.2.

I valori di conducibilità sopra riferiti, dai quali per le soluzioni di composizione $Na_4\,P_2\,O_6 \,.\, Mo\,O_3$, $Na_4\,P_2\,O_6 \,.\, 2Mo\,O_3$, $Na_4\,P_2\,O_6 \,.\, 2W\,O_3$ si ricavano per Δ valori che sono quelli richiesti dalla regola di valenza di Ostwald per i sali di sodio normalmente dissociati di acidi tetrabasici, noi crediamo adunque rendano abbastanza verosimile l' esistenza in soluzione di molibdo- e tungsto-ipofosfati, i quali avvalorano in modo indubbio la formola $Na_4\,P_2\,O_6$ per il sale neutro di sodio, e quindi la molecola doppia $H_4\,P_2\,O_6$ per l' acido.

[1] Rosenheim e Liebcnekt (loc. cit.).
[2] Zeit. für Phys. Ch. *27*, 23, (1899).

Ma noi abbiamo voluto cercare qualche altra dimostrazione dell'esistenza di simili complessi nelle soluzioni da noi studiate, per renderne sempre più verosimile la formazione.

A tale scopo abbiamo scelto fra questi miscugli uno che più si prestasse per la stabilità e la composizione, e su di esso abbiamo eseguito delle determinazioni di numeri di trasporto. Se nella soluzione che ha la composizione $Na_4 P_2 O_6 . 2Mo O_3$ esiste realmente un sale neutro di sodio normalmente dissociato, di cui l'anione complesso è $(P_2 O_6 . 2Mo O_3)^{IV}$, il numero di trasporto di questo anione, deve risultare lo stesso quando lo si calcoli per due vie differenti: cioè dalla variazione di concentrazione che subisce agli elettrodi il fosforo, o dalla variazione di concentrazione che, nelle stesse condizioni, subisce il molibdeno.

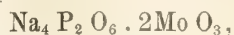
È noto quali gravi difficoltà sopratutto analitiche siano collegate con questo genere di ricerche. Perciò le esperienze che riferiamo non hanno pretesa di esattezza fisica: esse tendono solo a dimostrare l'esistenza di un sale complesso in soluzione. Per le difficoltà analitiche accennate si dovette operare in soluzione piuttosto concentrata; i numeri ottenuti perciò sono bassi.

Il metodo seguìto per queste determinazioni è quello indicato dal Bein [1] per soluzioni di media concentrazione. L'apparecchio era costituito da due tubi ad U saldati su piede di vetro e collegati fra loro da un tubo a T. Gli elettrodi di platino erano lontani fra di loro circa 50 cm. La quantità totale di corrente passata a traverso al liquido veniva determinata per mezzo di un voltametro ad argento inserito nel circuito.

L'esperienza si faceva a questo modo: dapprima si seccavano e pesavano i due tubi ad U; quindi si collegavano questi fra loro per mezzo del tubo a T, e si empivano della soluzione da elettrolizzare, avendo cura che nessuna bolla d'aria rimanesse nell'apparecchio. Dopo che la corrente era passata per un tempo sufficiente, si interrompeva con una pinza la comunicazione fra i due tubi ad U; quindi il tubo di gomma che serviva di congiunzione si allontanava accuratamente prima dall' uno poi dall'altro dei due tubi, e si pesavano questi. Il contenuto di ciascuno di essi veniva versato in pallone tarato e diluito a 250 cc.; di questi, cento se ne adoperavano per l'analisi del fosforo, e cento per l'analisi del molibdeno.

Il fosforo veniva dosato come si è detto sopra. Il molibdeno veniva precipitato allo stato di solfuro, e pesato come ossido, seguendo le prescrizioni di Friedheim ed Euler [1].

Riportiamo qui due esperienze riferentisi entrambe al complesso

$$Na_4 P_2 O_6 . 2Mo O_3,$$

una volta formatosi per addizione di acido molibdico al sale neutro, ed un'altra per reazione tra acido ipofosforico e molibdato sodico.

(1) Berichte der d. ch. Gesell. *28*, 2061.

Esperienza I.

$Na_4 P_2 O_6 . 2Mo O_3$ da $Na_4 P_2 O_6 + 2Mo O_3$

Soluzioni	Peso delle soluzioni	Contenuto prima dell'elettrolisi		Contenuto dopo l'elettrolisi		Variazioni prodotte dall'elettrolisi
		$P_2 O_6$	$Mo O_3$	$P_2 O_6$	$Mo O_3$	
						Media
Anodica . .	88,07	0,2316	0,3904	0,2735	0,4659	$P_2 O_6 \pm 0,0410$
Catodica . .	95,72	0,2517	0,4243	0,2115	0,3473	$Mo O_3 \pm 0,0762$
		0,4833	0,8147	0,4850	0,8132	

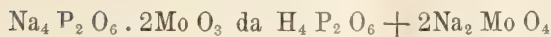
Argento separato nel voltametro gr. 0,2827 equivalente a:

gr. 0,1034 di $P_2 O_6$; gr. 0,1885 di $Mo O_3$
$^1/_4$ mol. $P_2 O_6$ $^2/_4$ mol. $Mo O_3$

Numero di trasporto dell'anione:

$$n_{P_2 O_6} = \frac{410}{1034} = 0.396$$

$$n_{MO O_3} = \frac{762}{1885} = 0,404$$

Esperienza II.

$Na_4 P_2 O_6 . 2Mo O_3$ da $H_4 P_2 O_6 + 2Na_2 Mo O_4$

Soluzioni	Peso delle soluzioni	Contenuto prima dell'elettrolisi		Contenuto dopo l'elettrolisi		Variazioni prodotte dall'elettrolisi
		$P_2 O_6$	$Mo O_3$	$P_2 O_6$	$Mo O_3$	
						Media
Anodica . .	92,03	0,2421	0,4076	0,2874	0,4912	$P_2 O_6 \pm 0,0463$
Catodica . .	98,12	0,2582	0,4346	0,2108	0,3529	$Mo O_3 \pm 0,0827$
		0,5003	0,8422	0,4982	0,8441	

Argento separato nel voltametro gr. 0,3102 equivalente a:

gr. 0,1134 di $P_2 O_6$; gr. 2069 di $Mo O_3$
$^1/_4$ mol. $P_2 O_6$ $^2/_4$ mol. $Mo O_3$

Numero di trasporto dell'anione:

$$n_{P_2O_6} = \frac{463}{1136} = 0{,}407$$

$$n_{MoO_3} = \frac{827}{2069} = 0{,}399$$

I valori ottenuti per il numero di trasporto dell'anione calcolato dalla variazione di concentrazione sia del fosforo che del molibdeno dimostrano che nelle soluzioni studiate, ottenute per due vie differenti, esiste veramente uno stesso anione complesso. Le misure di trasporto confermano perciò quanto avevamo dedotto prima dalle determinazioni di conducibilità.

Da quanto abbiamo esposto finora, la tetrabasicità, e quindi la formola doppia della più semplice supponibile, resta messa fuori dubbio per l'acido ipofosforico. Una volta stabilito perciò che la formola di questo è $H_4P_2O_6$, abbiamo voluto completarne lo studio in soluzione acquosa, determinandone la conducibilità elettrica molecolare, ed ecco i valori ottenuti:

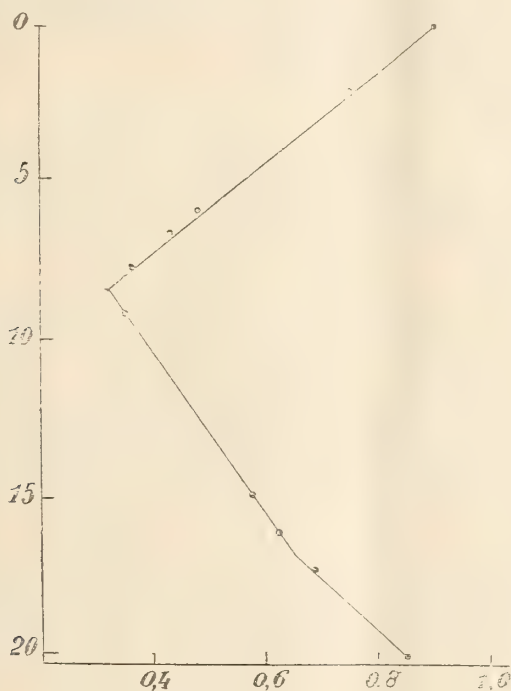
$H_4P_2O_6$

$v = 10^{-3}\varphi$	μ_1	μ_2	μ
32	420.9	420.0	420.4
64	469.9	470.1	469.8
128	521.8	522.4	522.1
256	581.0	581.3	581.1
512	646.2	646.2	646.2
1024	717.8	718.1	717.6

Questi valori dimostrano che l'acido ipofosforico trovasi in soluzione scisso in due ioni idrogeni e un ione $H_2P_2O_6$. E ciò si accorda col suo comportamento acidimetrico: sono i due ioni idrogeni dissociati che si rivelano nella neutralizzazione dell'acido fatta con soda adoperando come indicatore il metil-orange o la resistenza elettrica. Infatti un cc. di soluzione di acido contenente gr. 0,01349 di $H_4P_2O_6$ ha consumato con metil-orange cc. 8,4 di soluzione $^N/_{50}$ di NaOH, e, adoperando come indicatore la resistenza elettrica [1], ha dato i valori seguenti di conducibilità specifiche:

cc. di NaOH $\frac{N}{50}$	conducibilità specifiche	mol. di alcali per 1 di acido
0	0.917	0
2	0.761	0.48
6	0.482	1.44
7	0.400	1.68
8	0.351	1.92
9	0.370	2.16
11	0.434	2.64
15	0.596	3.60
16	0.631	3.84
17	0.675	4.08
20	0.859	4.80

[1] Kohlrausch, W. Ann. *26*, 225; Molati, Zeit. für An. Ch. *22*, 445; Miolati e Mascetti. Gazz. chim., it., parte I, pag. 93, 1901.

Servendosi di questi numeri, portando in un sistema di assi coordinati le conducibilità specifiche sulle ascisse, e i cc. di alcali sulle ordinate, l'andamento della neutralizzazione dell'acido ipofosforico si può rappresentare con questa curva:

Questa ci dice che la conducibilità dell'acido va man mano diminuendo per aggiunta di soda fino a neutralizzazione dei due idrogenoioni; raggiunta la formazione del sale $Na_2 H_2 P_2 O_6$ la conducibilità non diminuisce più, ma cresce regolarmente fino a neutralizzazione di tutti e quattro gli atomi di idrogeno. Quando questi sono tutti neutralizzati l'aggiunta di alcali provoca un aumento più rapido di conducibilità. Nella curva perciò appaiono due minimi: uno in corrispondenza del sale acido $Na_2 H_2 P_2 O_6$, e l'altro del sale neutro $Na_4 P_2 O_6$.

Riassumendo quanto finora si è esposto possiamo dire:

1° che all'acido ipofosforico spetta la formola $H_4 P_2 O_6$, e che esso trovasi scisso in soluzione in $\overset{+}{H}\,\overset{+}{H}$ e $\overset{=}{H_2 P_2 O_6}$.

2° che l'ipofosfato neutro di sodio si combina in soluzione con le anidridi molibdica e tungstica e forma wolframo- e molibdo-ipofosfati complessi, di cui l'esistenza è resa verosimile dai valori del potere conduttivo e di Δ osservati nei vari casi, ed è confortata dai risultati delle esperienze di trasporto.

Chimica. — *Sulla solanina estratta dal Solanum sodomaeum* Linn [1]. Nota di GIUSEPPE ODDO ed AMEDEO COLOMBANO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Nel primo lavoro pubblicato su questo argomento [2] abbiamo notato che la solanina da noi ricavata dal S. sodomaeum Linn. dava percentuali di carbonio e d'idrogeno, le quali non differivano molto da quelle trovate da altri chimici con solanina proveniente dai germi di patate, ma conteneva circa il 3 °/₀ d'azoto; e perciò la formola grezza che ne veniva calcolata $C_{23}H_{39}NO_8$ non si accordava con nessuna delle molte proposte per campioni di altra provenienza — dalle più semplici, come quelle di Kletzinsky $C_{21}H_{35}NO_7$ e di Cazeneuve e Breteau $C_{28}H_{47}NO_{10}$, i quali vi avevano trovato rispettivamente 3,39 e 2,53 d'azoto; alle più complesse, come quelle di Zwenger e Kind $C_{43}H_{71}NO_{16}$, e di Firbas $C_{52}H_{93}NO_{18}$, che vi avevano trovato d'azoto per cento 1,31 e 1,42 il primo; 1,39; 1,30 e 1,56 il secondo.

Questa discrepanza aveva tanto più richiamato la nostra attenzione perchè le nostre ricerche in quel lavoro non si erano limitate all'analisi. Per i primi determinammo il peso molecolare della sostanza in soluzione acetica e trovammo il valore 543, invece di quello calcolato per la nostra formola 466,45. Ne preparammo il cloridrato, abbastanza stabile; però la determinazione di cloro ci diede 5,93 °/₀, mentre per $C_{23}H_{39}NO_8 . HCl$ si calcola 7,18. Ne effettuammo la scissione idrolitica e ne ricavammo un esoso e solanidina, che fondeva a 190-192°; mentre un campione proveniente dalla fabbrica Schushard, di cui ignoravamo il materiale d'origine, purificato ugualmente, fondeva a 210-214° nelle medesime condizioni; ed inoltre la nostra mostrava una composizione rispondente alla formola $C_{19}H_{29}NO$, la quale non dava il modo di spiegare il processo d'idrolisi.

Tutto ciò c'induceva a non proporre come definitive le formole da noi calcolate per la solanina e la solanidina « perchè, dicevamo, i più piccoli errori sperimentali tollerabili in tutte le determinazioni di azoto fanno modificare invece per queste due sostanze notevolmente la formola grezza [3] » e ci siamo impegnati fin d'allora di sottoporre tutto a più ampie ricerche di controllo.

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Cagliari.
[2] Gazz. chim. ital. *35*, I, 27 (1905).
[3] Loc. cit., 45.

Nel continuare questo studio, dopo aver trovato l'interessante processo d'estrazione della solanina per mezzo delle soluzioni acquose d'acido solforico a 2,5 %, descritto nella seconda nostra Nota (1), che ci fornì subito ed abbondantemente del prodotto e ci permise d'isolare un nuovo acido organico, abbiamo voluto quindi riprendere il lavoro d'analisi.

Ma purificando la solanina a questo scopo, ci siamo accorti di una grave difficoltà, che nel primo lavoro c'era sfuggita, perchè non capita di frequente nelle ricerche sulle sostanze organiche: sapere cioè a quale criterio dovevamo affidarci per giudicare quando il prodotto era diventato perfettamente puro; poichè le nuove ricerche ci dimostravano che nessuna fiducia si poteva avere nè nel punto di fusione, nè nell'aspetto bianco cristallino macroscopico — caratteri ai quali, con noi, tutti i chimici si erano affidati sino ad ora.

Difatti in quanto al punto di fusione fin dal primo nostro lavoro avevamo osservato che non si ottenevano risultati concordanti; da principio attribuimmo questo fatto ora ai diversi metodi di preparazione, che forse conducevano a prodotti diversi: ora ad una probabile azione specifica dei varî solventi, come gli alcoli etilico e metilico — analogamente a ciò che è stato osservato da Knorr (2) e da altri con sostanze diverse. Non tardammo però ad accorgerci, studiando questo fatto, che anche un medesimo campione di solanina può dare l'apparenza di fondere, decomponendosi, a temperatura più o meno elevata, secondo che si riscaldi con fiamma più o meno alta, nel solito tubicino capillare e nell'apparecchio per punti di fusione a doppio bagno d'acido solforico: avviene cioè non fusione con decomposizione, come s'era descritto sempre, e tanto meno prima fusione completa e poi decomposizione, come ancora più erroneamente, perchè del tutto contrario all'evidenza dei fatti, ha creduto d'osservare altri (3); ma decomposizione progressiva con l'inalzamento della temperatura, come mostra l'annerimento graduale della sostanza, con formazione anche di prodotti liquidi, sino a raggiungere la temperatura in cui tutto si solleva in bolle nel tubicino. Facendo uso di fiamma bassa, come noi più spesso nel nostro primo lavoro, la sostanza a circa 235-240° incomincia ad annerire; tra 240-245° fornisce una parte liquida; ma resta sempre una massa nera, non fusa, splendente, attaccata al tubicino, sino a che a 250-255° tutto si solleva in bolle. Se invece si riscalda con fiamma alta, si spostano questi dati, pure svolgendosi nello stesso senso, sino ad arrivare ad avere l'imbrunimento della sostanza a circa 260°, formazione di una parte liquida tra 270-275°, restando sempre ancora una frazione come massa solida, nera, lucente, attaccata al tubicino, e sollevamento totale in bolle tra 275-280°.

(1) Berichte *38*, 2755 (1905) e Gazz. chim. ital. (1906), I, 310.
(2) Annalen *306*, 338.
(3) G. Romeo, Gazz. chim. ital., 1905, II, 579.

Questa graduale decomposizione si osserva ancora meglio, ma con qualche variazione, operando sempre in apparecchio per punto di fusione con quasi un grammo di sostanza, in un tubicino di circa due terzi di centimetro di diametro, e tenendo il bulbo del termometro immerso nella sostanza: incomincia allora ad ingiallire verso 150°; ma non progredisce molto il mutamento di colore sino a circa 250° — secondo sempre la rapidità maggiore o minore del riscaldamento — alla quale temperatura si vanno notando delle bolle gassose nella massa, che si va sempre più oscurando, mentre le bolle aumentano. Continuando a riscaldare si ottiene una sostanza attaccaticcia bruna, che sviluppa da tutte le parti bolle, le quali investono buon tratto del tubo; ma anche sino a 290-292°, in cui è necessario sospendere, non si arriva a raccogliere in queste condizioni alcuna frazione liquida. Lasciando raffreddare, a circa 250° il termometro resta così aderente alla sostanza formatasi, che non si riesce a strapparlo se non ritornando a riscaldare. Studieremo in altro lavoro i prodotti che dà la solanina in questa decomposizione col calore.

Venuto meno pertanto questo carattere per riconoscere se i campioni di solanina fossero veramente puri, non ci rimase che affidarci allo studio dei cristalli al microscopio — che ci siamo potuti intanto procurare — ed abbiamo ritenuto puro da allora in poi, ed usato per l'analisi, quel prodotto che si presentava uniformemente cristallino, nei bei prismi caratteristici della fotografia che presentiamo:

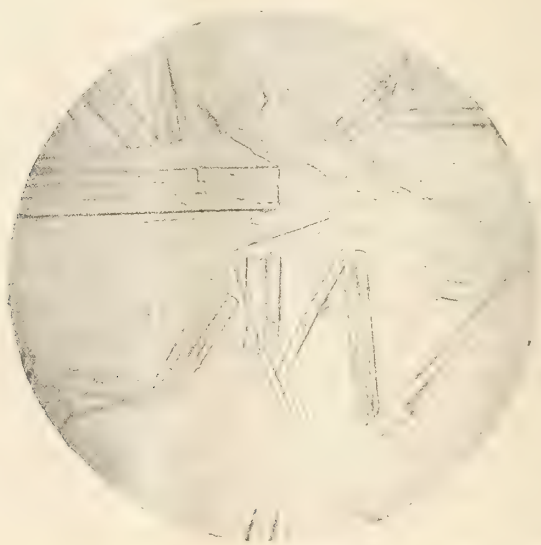



Fig. 1.

Abbiamo potuto così osservare il modo come procede la purificazione: appena ottenuta la solanina per precipitazione presenta spesso delle forme

cristalline circolari, come un aggregato di cellule, quasi uniformi, ma sempre più o meno colorate; cristallizzandola dall'alcool a circa ottanta per cento, ripetute volte, va diventando sempre più bianca ed al microscopio assieme a delle masse amorfe rossastre si vanno sempre più osservando delle scagliette cristalline e delle forme lenticolari, spesso incrociate, o prismetti aghiformi aggruppati a ciuffo. Dopo quattro cristallizzazioni il prodotto ad occhio nudo si direbbe puro, perchè perfettamente bianco e d'aspetto cristallino; al microscopio invece si presenta come mostra questa seconda fotografia, pur avendo usato sempre la cura d'impiegare a caldo un piccolo eccesso di solvente, e lasciando cristallizzare tranquillamente [1]

Fig. 2.

Per purificare più rapidamente il prodotto conviene procedere come segue: dopo averlo estratto col metodo da noi descritto nella seconda Nota, citata sopra, si cristallizza 2 o 3 volte dall'alcool a circa ottanta per cento; quindi si ridiscioglie in soluzione diluitissima d'acido solforico puro, si filtra su doppio filtro di carta e si riprecipita con idrato sodico all'alcool; si lava bene sino a reazione neutra delle acque che filtrano, si fa perdere un po' dell'acqua che trattiene, passando il filtro medesimo su carta bibula e si ritorna a cristallizzare per altre 2 o 3 volte dal medesimo solvente, sino ad ottenere i cristalli prismatici uniformi della fotografia prima. Talvolta conviene ripetere una seconda volta questo passaggio all'acido solforico e riprecipitazione con soda, e poi ritornare a cristallizzare.

Impiegando come solvente sia alcool etilico che metilico, ed ugualmente diluito sempre a circa ottanta per cento, il processo di purificazione si svolge

[1] Questo prodotto fu ottenuto usando bacche di S. sodomaeum raccolte sulla spiaggia di Messina ed estraendo e purificando la solanina col metodo descritto dal sig. G. Romeo (loc. cit.). Lo stesso aspetto presenta se si estrae col processo da noi descritto dalle bacche di Messina o di Cagliari, e sempre dopo quattro cristallizzazioni dell'alcool diluito.

allo stesso modo e si arriva al medesimo prodotto, come mostrano i seguenti nuovi risultati d'analisi, per le quali il prodotto delle determinazioni III, IX e X fu purificato per mezzo dell'alcool metilico, e quello delle altre dall'alcool etilico, ma in preparazioni diverse; e perciò le riportiamo così numerose a maggiore conferma.

L'essiccamento veniva eseguito sempre prima all'aria, quindi si polverizzava bene la sostanza, si conservava o no in essiccatore su acido solforico, secondo le occorrenze, e finalmente si riscaldava a bagno d'olio in corrente un po' rapida d'aria secca sino a peso costante. Una valvola contenente acido solforico puro chiudeva il tubo di Mitscherlich: l'acido in essa rimase sempre quasi del tutto incoloro, e ciò mostrava che non avveniva alcuna perdita di sostanza organica durante l'essiccamento; inoltre quest'acido diluito alla fine con molta acqua dava soluzione limpida, che non si colorava col reattivo di Nessler.

In queste condizioni l'essiccamento procede abbastanza rapidamente, come si vede da uno dei molti casi simili che qui riportiamo. La sostanza impiegata era gr. 2 circa ed era stata disseccata e polverizzata come s'è detto sopra. Dopo tre ore di riscaldamento aveva perduto in peso gr. 0,0572; trascorse altre due ore gr. 0,0011; e dopo un'altra ora si è trovato il peso precedente.

Le determinazioni d'azoto furono tutte eseguite col metodo di Dumas, facendo uso della pompa a mercurio:

I. Sostanza gr. 0,2544 : CO_2 gr. 0,5679; H_2O gr. 0,1924.
II. " " 0,2700 : CO_2 gr. 0,6042; H_2O gr. 0,2086.
III. " " 0,2731 : CO_2 gr. 0,6116; H_2O gr. 0,2131.
IV. " " 0,6698 : N cc. 15,03 a 20°,5 e mm. 771 di Hg.
V. " " 0,7139 : N cc. 17 a 27° e " 752 di Hg.
VI. " " 0,7310 : N cc. 17,5 a 25°,8 e " 753 di Hg.
VII. " " 0,8128 : N cc. 18,5 a 22°,5 e " 750,6 di Hg.
VIII. " " 0,7765 : N cc. 17,6 a 23°,5 e " 745,8 di Hg.
IX. " " 0,7317 : N cc. 18,58 a 29°,4 e " 750,5 di Hg.
X. " " 0,5370 : N cc. 12,3 a 24°,5 e " 751,5 di Hg.

Trovato %

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
C	60,88	61,03	61,07	—	—	—	—	—	—	—
H	8,40	8,58	8,55	—	—	—	—	—	—	—
N	—	—	—	2,64	2,56	2,62	2,53	2,49	2,72	2,52

Composizione media

C	60,99
H	8,51
N	2,58
O	27,92
	100,00

che differisce dalla media delle analisi riportate nella nostra prima Memoria per cento soltanto di +0,36 in C; —0,13 in H; —0,49 in N e +0,26 in O. Tuttavia queste piccole differenze, che sarebbero quasi trascurabili, a causa della scarsa percentuale di azoto modificano notevolmente la formola grezza per la solanina. Essa difatti invece di quella $C_{23}H_{39}NO_6$, allora calcolata, risulta $C_{27}H_{47}NO_9$, la quale richiede:

C	61,19
H	8,96
N	2,65
O	27,20
	100,00

mentre per la formola $C_{28}H_{47}NO_{10}$, proposta da Cazeneuve e Breteau, per la solanina estratta dai germi di patate si richiede:

C	60,27
H	8,52
N	2,51
O	28,70
	100,00

Tutto ciò dimostra come sia quasi ozioso voler ricavare quella formola esattamente dalla composizione centesimale della solanina (¹), come del resto ha mostrato finora l'esperienza. Solo un esteso studio sui sali ch'essa forma, su altre possibili combinazioni, specialmente con composti azotati allo scopo d'aumentarne la percentuale di questo elemento in modo da risentirne poco dei piccoli errori sperimentali dovuti ai metodi di determinazione che conosciamo, e lo studio completo dei prodotti di scissione ci potrà apportare, assieme con le altre, anche questa notizia in modo definitivo.

Era nostra intenzione di non pubblicare questo lavoro senza averne prima compito almeno questa nuova parte; ma poichè uno di noi (Oddo) è passato alla direzione dell'Istituto di chimica generale dell'Università di Pavia, abbiamo dovuto limitare per ora il nostro compito comune alle analisi (²). Le ricerche della solanina del S. sodomaeum saranno continuate però in quell'altro laboratorio, appena sarà possibile.

(¹) Gazz. chim. ital. (1905), II, 579.

(²) Le cure, non poche nè lievi, del nuovo laboratorio non mi hanno permesso di presentare prima d'ora per la pubblicazione questo lavoro, compito con Colombano da quasi un anno.

G. Oddo.

Facciamo notare intanto che la formola da noi ora calcolata soddisfa molto meglio dell'altra alle determinazioni che abbiamo pubblicato nel primo lavoro sul peso molecolare e sulla percentuale di cloro nel cloridrato. Difatti:

1°) Per $C_{27} H_{47} NO_9 \frac{1}{2} H_2O$ si calcola $M = 538,47$; e noi trovammo 543, come abbiamo detto avanti.

2°) Per $C_{27} H_{47} NO_9 . HCl$ si calcola °/₀ Cl 6,16 e per $C_{27} H_{47} NO_9 HCl \frac{1}{2} H_2O$ 6,07, e noi trovammo allora 5,93.

Finalmente per assicurarci che durante l'estrazione col processo all'acido solforico la solanina non subiva alcuna alterazione, l'abbiamo voluta preparare in condizioni nelle quali vien evitata ogni possibilità d'azione idrolizzante o altro, impiegando il seguente nuovo metodo: le bacche di S. sodomaeum vengono pestate bene in un mortaio di porcellana, prima da sole per ridurle quasi in poltiglia e poi con circa un terzo del loro volume d'alcool ordinario; il liquido si decanta e si filtra ed il residuo solido si tratta allo stesso modo con alcool per una o due volte ancora e finalmente si spreme a mano o a pressa dentro un sacco di lana o di tela. La soluzione alcoolica limpida si tratta a temperatura ordinaria con acqua contenente circa il 5 °/₀ d'ammoniaca sino a precipitazione completa, ed il precipitato abbondante, che subito si forma, si raccoglie su filtro di carta: dopo due o tre lavaggi con acqua alcoolica esso resta di un bianco sporco o giallastro, uniformemente cristallino al microscopio (scagliette quasi circolari). Purificata soltanto per ripetute cristallizzazioni da alcool, alla solita diluizione, sino ad averla in prismi uniformi al microscopio, all'analisi ha dato i seguenti risultati, concordanti con quelli ottenuti con la solanina estratta col processo all'acido solforico:

Gr. 0,5938 di sostanza, disseccata a 105°, come i campioni precedenti, diedero cc. 13,00 d'azoto a 15° e mm. 743,9 di Hg.

	Trovato °/₀
N	2,50

Concorda pure oltre la forma cristallina il comportamento al calore.

Diremo ancora intorno a quest'ultimo processo d'estrazione che dalle acque madri si ricava facilmente per distillazione l'alcool e dal residuo acquoso acidificato e filtrato si estrae l'acido organico da noi scoperto, che anche qui dà colorito rosso alla soluzione alcalina. Dalle bacche residuali

per immersione nel solito bagno d'acido solforico a 2,5 % si ricava, col metodo descritto nella seconda nostra Nota, altra quantità di solanina.

Questo metodo all'alcool si presta anche per esperienza di scuola, data la sua rapidità ed eleganza; certamente però è molto meno conveniente deldall'altro nostro metodo all'acido solforico, al quale, bisogna sempre ricorrere per l'estrazione in grande [1].

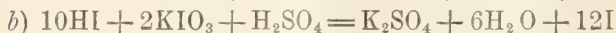
[1] Al dott. G. Romeo, che ha voluto analizzare anch'esso della solanina dal S. sodomaeum (Rend. Soc. chim. di Roma, 1905, 119 e Gazz. chim. ital., loc. cit.) abbiamo già fatto altrove alcune osservazioni (Rend. Soc. chim. di Roma, 1905, 128). Alla sua replica (Ibid., 156 e Gazz. chim. ital., loc. cit.) ed al dott. A. Soldaini, del medesimo laboratorio, che ha voluto pure occuparsene (Rend. Soc. chim. di Roma, 1905, 159) abbiamo implicitamente risposto nel corso di questa Nota, esponendo i nostri risultati, ed abbiamo mostrato avanti, speriamo con sufficiente evidenza, che il prodotto ottenuto dal dott. Romeo non è puro. Facciano uso l'uno e l'altro del microscopio, che noi consigliamo come unico mezzo finora per esser sicuri della purezza della solanina; ripetano e facciano ripetere la determinazione del punto di fusione e le analisi, e non potranno non accorgersi delle inesattezze nelle quali sono incorsi; inesattezze quasi volute dal dott. Soldaini, il quale proponendosi di controllare le nostre determinazioni di azoto nella solanina ha finito col dimenticare quasi l'obbiettivo, e col controllare invece l'applicabilità del metodo di Kjeldahl per determinazioni così delicate, scegliendo la solanina soltanto come sostanza di analisi!

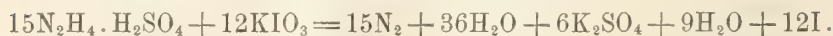
Noi abbiamo potuto constatare quelle loro inesattezze ritirando appositamente delle bacche dalle spiagge di Messina ed estraendo la solanina col processo Romeo, ma terminando di purificarla col metodo nostro: i risultati furono identici a quelli che avevano ottenuti con le bacche delle spiaggie di Cagliari.

In quanto al processo d'estrazione finalmente diremo al dott. Soldaini: continui pure a tentarne quanti se ne possono immaginare; però finora non ne ha trovato alcuno più semplice, più rapido, meno costoso e che dia migliore rendimento di quello da noi descritto coll'acido solforico; e sarà ben difficile che lo trovi. Inoltre dell'olio ricavato dai semi quando venne la di lui pubblicazione ne avremmo potuto mettere a sua disposizione già più di grammi cento, quantunque ancora non ne avessimo fatto cenno nelle nostre Note. Ed al dott. Romeo rammenteremo, e per l'ultima volta, poichè ha voluto persistere nell'errore nella replica, che, a meno non si faccia per diletto o per altro scopo prestabilito, in chimica estrarre un prodotto significa estrarlo per quanto completamente è possibile. È vero, com'egli dice, che il chiarissimo prof. Gaglio insegnò a Messina, or sono molti anni, ad estrarre la solanina dal succo delle bacche del S. sodomaeum; ma pare che la buona tradizione dell'ottimo metodo da lui usato si sia perduta col tempo; perchè il Gaglio, come cortesemente ha detto ad uno di noi (Oddo), non trascurò mai di estrarre pure a parte la quantità di prodotto, per necessità di cose notevole, che rimane nelle bacche, per quanto bene compresse — e questo era appunto il nostro asserto. Oddo e Colombano.

Chimica. — *Sul dosaggio iodometrico dei sali d'idrazina e sul loro impiego nelle analisi volumetriche* [1]. Nota di ENRICO RIMINI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

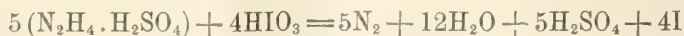
Nell'anno 1899 pubblicai nella Gazzetta Chimica Italiana (vol. XXIX, parte I, pag. 265), un nuovo metodo per il dosaggio dell'idrazina fondato sulla reazione che avviene fra questa e l'acido iodico. Mescolando infatti un sale d'idrazina con un iodato, si ha sviluppo di azoto e l'acido iodico viene ridotto in iodio. La reazione avviene in due fasi:

a) $15N_2H_4.H_2SO_4 + 10KIO_3 = 15N_2 + 30H_2O + 5K_2SO_4 + 10H_2SO_4 + 10HI$
b) $10HI + 2KIO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 6H_2O + 12I$

e può essere espressa dalla seguente eguaglianza finale:

$$15N_2H_4.H_2SO_4 + 12KIO_3 = 15N_2 + 36H_2O + 6K_2SO_4 + 9H_2O + 12I.$$

Si può quindi determinare quantitativamente l'idrazina misurando l'azoto sviluppato o meglio, dopo aver cacciato per ebollizione lo iodio messo in libertà, titolando l'eccesso di iodato, con iposolfito sodico previa aggiunta di ioduro ed acidificazione con acido solforico.

Questa mia Nota venne riassunta dal Chemisches Central-Blatt 1899, vol. II, pag. 45; dal Bulletin de la Société chimique de Paris 1900, tomo XXXIV, pag. 353 e dal Deuxième Supplément au dictionnaire de Chimie pure et appliquée de Wurtz, fascicolo 45°, pag. 250.

In questi due ultimi periodici peraltro, in modo inesatto, perchè secondo gli autori della recensione parrebbe si dovesse dosare lo iodio messo in libertà, mentre io asserisco di non potersi *naturalmente pensare ad una titolazione del iodio separatosi poichè l'iposolfito lo ridurrebbe a ioduro il quale, alla sua volta, trovandosi in soluzione acida, reagirebbe coll'eccesso di iodato*.

Due anni dopo il Riegler [2] propose « Eine einfache gasvolumetriche Bestimmungsmethode des Formaldehyds » il quale consiste nel far reagire la formaldeide con una soluzione titolata d'idrazina e nel rititolare l'eccesso di questa mediante l'acido iodico che pone in libertà tutto l'azoto dell'idrazina, non combinata, secondo l'equazione:

$$5(N_2H_4.H_2SO_4) + 4HIO_3 = 5N_2 + 12H_2O + 5H_2SO_4 + 4I$$

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica farmaceutica della R. Università di Sassari.

[2] Zeitschrift für analytische Chemie, 40 (1901). pag. 92.

Come è evidente, tale eguaglianza non differisce da quella data da me se non per essere stata divisa per tre. Anzichè l'apparecchio Schultze-Tiemann egli molto opportunamente adopera per il dosaggio dell'azoto l'azotometro Knopp-Wagner a spostamento d'aria.

Il Riegler si è servito ulteriormente della reazione fra iodati ed idrazina per creare nuovi metodi gazometrici di numerose sostanze; ma non accenna mai al mio metodo apparso altresì, benchè con molto ritardo, nella stessa Zeitschrift für analytische Chemie [40 (1901), pag. 420] anteriormente alla massima parte delle pubblicazioni del Riegler.

Nè questi fu sempre felice nell'impiegare l'idrazina, come ad esempio nel suo « Eine neue gasvolumetrische Bestimmungsmethode des Zuchers » (¹).

Anche De Girard e De Saporta nella loro « Note sur l'emploi du sulfate d'idrazine dans les analyses gazométriques » (²) credettero di poter consigliare il solfato d'idrazina pel dosaggio gazometrico del glucosio; ma lo scorso anno in una mia Nota « Sull'impiego dell'idrazina nei dosaggi gazometrici » (³) rilevai come fosse errata la loro equazione in quanto che non tien conto dell'azione dell'idrazina sull'ossidulo di rame; e come non si possa eseguire un dosaggio rigoroso del rame con soluzioni alcaline d'idrazina il cui eccesso sarebbe ulteriormente distrutto per opera di nuove quantità di sali di rame che si formano a spesa dei sali alcalini presenti e del rame già ridotto.

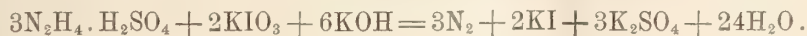
Da taluno si potrebbe obbiettare che il mio metodo iodometrico di dosaggio dell'idrazina è complicato in causa della necessità di eliminare, per ebollizione, lo iodio per potere in seguito procedere alla titolazione dell'eccesso di iodato.

Ora io ho semplificato il procedimento operando in soluzione alcalina.

In tal modo avviene solamente la riduzione del iodato in ioduro e si evita che queste sostanze reagiscano tra di loro e pongano in libertà iodio.

Si limita cioè la reazione alla prima fase accennata nel principio di questa Nota.

Nel caso del solfato d'idrazina, la seguente equazione indica l'andamento del fenomeno:

$$3N_2H_4 . H_2SO_4 + 2KIO_3 + 6KOH = 3N_2 + 2KI + 3K_2SO_4 + 24H_2O .$$

I dosaggi gazometrici, eseguiti per spostamento d'aria con un nitrometro di Lunge, hanno dimostrato, come era prevedibile, che lo svolgimento di azoto è rapido e completo quanto operando con acido iodico.

(¹) Deutsche medicin. Wochenschrift (1901), n. 20, pag. 317; Zeitschrift für analytische Chemie, 40 (1901), pag. 565.

(²) Bulletin de la Société chimique de Paris, tomo XXXI (1904), pag. 905.

(³) Atti della Reale Accademia dei Lincei [5] 14, I, pag. 386.

Per ciò nel dosaggio della formaldeide secondo il metodo di Riegler è consigliabile titolare l'eccesso dell'idrazina con iodato in soluzione alcalina tanto più che è noto, per le ricerche di Pulvermacher, che mentre la formalazina non è perfettamente stabile in ambiente acido, è al contrario talmente stabile di fronte agli alcali che si può precipitare dalle sue soluzioni mediante un alcali bollente.

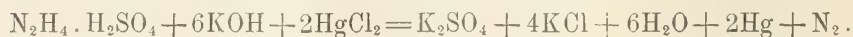
Dalla su riportata eguaglianza, si ricava che occorrono sei molecole di potassa per neutralizzare l'acidità che si libera in seguito alla distruzione delle tre molecole del solfato d'idrazina. Non si può pensare peraltro di eseguire un dosaggio alcalimetrico impiegando una quantità nota di una soluzione titolata di potassa e determinandone poi l' accesso utilizzando come indicatori il ioduro formatosi nella reazione, l'eccesso di iodato e la salda d'amido; perchè non appena si versa l'acido, si libera iodio che dà la colorazione persistente del ioduro d'amido.

Quindi è necessario acidificare, previa aggiunta di ioduro, in modo da decomporre l'eccesso di iodato e rititolare con iposolfito tenendo conto che occorsero due molecole di iodato per distruggerne tre d'idrazina.

Operando in tali condizioni si impedisce la formazione dello iodio e si può procedere direttamente alla determinazione dell'eccesso di iodato.

*
* *

Nella seduta dell'8 novembre 1903 alla Società Chimica di Roma feci una comunicazione « Sul dosaggio dell'idrazina e di alcuni suoi derivati » intrattenendomi in modo particolare sul dosaggio gasometrico dei sali di mercurio coll'idrazina in soluzione alcalina, dimostrando che l'andamento della reazione si doveva esprimere colla seguente eguaglianza:

$$N_2H_4 . H_2SO_4 + 6KOH + 2HgCl_2 = K_2SO_4 + 4KCl + 6H_2O + 2Hg + N_2 .$$

Un riassunto di questa comunicazione apparve nel n. 16, a pag. 113 dei Rendiconti della Società e la Nota originale pubblicata per intero nei Rendiconti della Reale Accademia dei Lincei (5) 12, II, 376-381 e nella Gazzetta Chimica Italiana, vol. XXXIV, parte I, pag. 224 ed in riassunto nel Chemisches Central-Blatt 1904,v ol. I, pag. 213 e nel Bulletin de la Société chimique de Paris, vol. XXXII, pag. 829.

Nel 1905 Erich Ebler in un opuscolo pubblicato ad Heidelberg, intitolato « Analytische Operationen mit Hydroxilamin und Hydrazinsalzen » si occupa egli pure, fra altro, di dosare i sali di mercurio con soluzioni alcaline di idrazina. In questa pubblicazione (nota a pag. 50) dopo aver premesso che le sue ricerche erano in massima parte compiute quando comparve il mio lavoro sulla stessa reazione, dichiara di aver ottenuto risultati concordanti coi miei.

In seguito l'Ebler ha pubblicato parte del contenuto del suo opuscolo in due memorie nella Zeitschrift für anorganische Chemie 1905, vol. 47, pag. 371 e 377.

Con mia sorpresa ho rilevato che nella seconda di queste Note intitolata: « Die gasometrische und titrimetrische Bestimmung des Quecksilber durch Hydrazinsalze, und die gasometrische Bestimmung des Hydrazins durch Queksilbersalze » l'Ebler ha soppresso non solo le dichiarazioni su riportate, ma qualsiasi accenno al mio lavoro. Tale soppressione, nell'articolo comparso in un giornale scientifico così diffuso come la Zeit. für an. Chemie lascia supporre, a mio riguardo, che facendo la citazione, l'Ebler abbia dubitato di menomare l'originalità delle sue ricerche.

Oltre che per via gasometrica, l'Ebler propone di determinare i sali di mercurio volumetricamente.

All'uopo tratta con ammoniaca la soluzione mercurica, fortemente acida per acido cloridrico, aggiunge poscia un eccesso di una soluzione titolata d'idrazina e riscalda sino a completa separazione del mercurio. Dopo aver portato a volume, titola, sopra una parte aliquota, l'idrazina rimasta inalterata, col metodo di Stollé, cioè collo iodio in presenza di bicarbonato sodico.

A me pare che volendo dosare volumetricamente i sali di mercurio col solfato d'idrazina, sia più semplice procedere come segue.

Ad una soluzione concentrata di solfato d'idrazina, della quale non è necessario conoscere il titolo, neutralizzata (servendosi come indicatore del metilarancio) si aggiunge un eccesso noto di una soluzione $\frac{1}{2}$ normale di soda, e poscia la soluzione del sale di mercurio della quale si vuole stabilire il titolo. Si scalda, affinchè meglio si raccolga il precipitato, indi o si porta a volume e se ne preleva una parte aliquota, oppure si filtra, si lava ripetutamente il filtro e si determina l'alcalinità del liquido filtrato con acido $\frac{1}{2}$ normale.

Impiegando il cloruro mercurico la reazione è rappresentata dall'eguaglianza:

$$N_2H_4 . NaHSO_4 + 2HgCl_2 + 5NaOH = 4NaCl + 2Hg + N_2 + 5H_2O .$$

Ne viene quindi che cinque molecole dell'alcali corrispondono a due di sublimato.

Le numerose esperienze che io ho eseguito con soluzioni decimo normali di cloruro mercurico nelle quali si conteneva una quantità pressochè uguale di sale marino, mescolanza questa nella quale più comunemente avviene di dover dosare il sublimato, mi hanno convinto della semplicità ed esattezza del metodo.

Esso è ridotto ad un vero dosaggio alcalimetrico, per il quale non occorrono che soluzioni di acidi e di alcali titolati delle quali comunemente si dispone in laboratorio.

*
* *

Discordi sono gli apprezzamenti sulla bontà dei vari metodi sinora proposti pel dosaggio volumetrico dei persolfati e che si fondano sulla determinazione del potere ossidante di questi sali.

Così quello Le Blanc ed Eckardt (1) riconosciuto inesatto da Mondolfo e Namias darebbe buoni risultati secondo Peters e Moody (2), i quali alla loro volta condannano il metodo iodometrico di Namias e Mondolfo (3). Il Tarugi (4) pure contesta la bontà dei metodi ora citati e dichiara altresì che quello di Grützner (5) dà in pratica risultati poco soddisfacenti tanto da dover correggere i valori che si ottengono, con delle cifre abbastanza oscillanti.

Perciò il Tarugi consiglia di dosare i persolfati determinando l'acido che questi mettono in libertà allorchè si fanno bollire, per 20 minuti, le loro soluzioni acquose.

Marie e Bunel (6) trovano insufficienti i 20 minuti di ebollizione, che consigliano di protrarre per non meno di 35 minuti. Inoltre per accelerare la decomposizione, essi aggiungono alcool metilico che in parte si trasforma in aldeide.

Pannain (7) impiega l'idrazina e titola il persolfato gasometricamente collo stesso procedimento da me proposto pel dosaggio dei sali di mercurio. Questo metodo semplicissimo e che non implica l'uso di soluzioni titolate ha l'inconveniente, come dimostrano le tabelle del Pannain, e come ho potuto controllare io stesso, di dare percentuali superiori al vero pur ammettendo la purezza assoluta del persolfato impiegato.

Perciò ho ritenuto opportuno di riprendere questo dosaggio dei persolfati coll'idrazina convertendolo in volumetrico.

Si utilizzano così i due principî sui quali si basano gli altri metodi, cioè del potere ossidante dei persolfati e dell'acido che viene posto in libertà per decomposizione di questi ed ossidazione dell'idrazina.

Il procedimento è il seguente: ad una soluzione neutra o resa tale di persolfato (indicatore metilarancio) si aggiunge una soluzione di solfato d'idrazina neutralizzata con potassa, poscia una quantità nota di una soluzione titolata di potassa.

Si agita e dopo 5 minuti si rititola l'eccesso di alcalinità.

(1) Zeitschrift für Electrochemie, 1898-1899, pag. 355.
(2) Am. J. of. sc., t. 12, pag. 367.
(3) Chemiker Zeitung, t. 23 (1899), pag. 699.
(4) Gazzetta Chimica Italiana, vol. XXXII (1902), parte IIª, pag. 383.
(5) Arch. d. Pharm., t. 237, pag. 367.
(6) Bulletin de la Société Chimique de Paris. Tomo XXIX (1903), pag. 930.
(7) Gazzetta Chimica Italiana, vol. XXXIV (1904), parte Iª, pag. 500.

L'andamento della reazione è il seguente:

$$2\,K_2S_2O_8 + N_2H_4.KHSO_4 + 5\,KOH = N_2 + 5\,K_2SO_4 + 5\,H_2O$$

occorrono cioè cinque molecole di potassa per saturare l'acido che si pone in libertà nella reazione.

Questo procedimento è sensibile, rapido e si presta anche per i sali di ammonio che col metodo di Tarugi esigerebbero una complicazione.

Analizzando una soluzione di persolfato potassico, di Kahlbaum, contenente 1,76 % di sale si sono avuti i seguenti risultati:

Metodo Pannain	Metodo Tarugi (40′ di ebollizione)	Metodo Marie e Bunel	Metodo Rimini
1,848	1,458 — 1,531	1,587 — 1,618	1,562 — 1,657.

Con una soluzione di persolfato ammonico, pure di Kahlbaum, del titolo 1,13 % si è avuto col metodo Marie e Bunel 0,982 % mentre col mio metodo in due dosaggi consecutivi si è avuta una percentuale 0,992.

Fatta quindi eccezione pel metodo gasometrico Pannain, si sono ottenute percentuali sufficientemente concordanti tra di loro, ed in ispecie paragonando il mio metodo con quello di Marie e Bunel; inferiori tutte al calcolato, ma certo non eccessivamente, quando si consideri la difficoltà che i persolfati analizzati fossero assolutamente puri.

È ovvio che le soluzioni neutre di solfato d'idrazina potranno trovare applicazioni analoghe in analisi volumetrica.

Geologia. — *Sull'Eocene di Capo S. Andrea presso Taormina* (1). Nota del dott. Giuseppe Checchia-Rispoli, presentata dal Corrispondente G. Di Stefano.

L'esistenza dell'Eocene al Capo S. Andrea presso Taormina (prov. di Messina) fu indicata per la prima volta nel 1886 dal prof. Giov. Di Stefano, il quale trovò allora varî pezzi di calcare nummulitico sparsi sulla spianata del Tondo.

L'anno appresso egli costatò che quei pezzi provenivano dal calcare in posto, intercalato fra le marne varicolori del ciglio interno della pittoresca spianata (2), L'Eocene al Capo S. Andrea fu nel 1887 riconosciuta anche dal

(1) Lavoro eseguito nel Museo Geologico della R. Università di Palermo.

(2) Di Stefano Giov., *Lettere sulla struttura geologica del Capo S. Andrea presso Taormina* (Natur. Sicil., a. VI, 1886-87).

prof. G. Seguenza ([1]). Nel 1891 il prof. Di Stefano e l'ing. E. Cortese ([2]) citarono di detta località le seguenti specie: *Nummulites striata* d'Orb., *Assilina spira* de Roissy e *Orbitoides papyracea* Boubée, alle quali il professore A Tellini aggiunse anche la *Nummulites Boucheri* de la Harpe e, con dubbî, la *N. variabilis* Tell. ([3]).

Sui foraminiferi eocenici del Capo S. Andrea non è stato poi detto altro, anzi il sig. Luigi Seguenza ([4]), scrisse nel 1900 che i denti di pesci sono gli unici rappresentanti della fauna eocenica di quel Capo. Intanto, essendo io occupato nel riordinamento del materiale eocenico del Museo Geologico dell'Università di Palermo, ho trovato molti grandi e piccoli campioni di calcare nummulitico, i quali furono raccolti in posto al Capo S. Andrea dal prof. Di Stefano. Essi portano tutti l'indicazione: *Lato occidentale della spianata del Tondo, 1887.* Questi campioni, sottoposti ad un esame paleontologico accurato, mi hanno dato una lista di foraminiferi eocenici non trascurabile. Credo bene di pubblicarla per accrescere la conoscenza paleontologica di una delle formazioni che costituiscono quel Capo, tanto importante geologicamente:

1. *Alveolina oblonga* d'Orb.
2. " *Canavarii* Checc.
3. *Operculina ammonea* Leym.
4. *Gypsina globulus* Reuss.
5. *Nummulites striata* d'Orb.
6. " *contorta* Desh.
7. " *Guettardi* d'Arch.
8. *Baculogypsina Meneghini* var. *tetraedra* Gümb.
9. *Orthophragmina Pratti* Michl.
10. " *dispansa* Sow.
11. " cfr. *aspera* Gümb.
12. " *sella* Schloth.
13. " *stellata* d'Arch.
14. " *Di-Stefanoi* Checc. ([5]).
15. " *sp. n.?*

([1]) Seguenza G., *Brevissimi cenni intorno la geologia del Capo S. Andrea presso Taormina* (Rend. d. R. Acc. d. Sc. Fis. e Mat. di Napoli, fasc. 5°, 1887).

([2]) Di Stefano Giov. e Cortese E., *Guida geologica dei dintorni di Taormina*, 1891, pag. 41.

([3]) Tellini A., *Relazione delle escursioni fatte nei dintorni di Taormina nei giorni 3-4 ottobre 1891* (Boll. d. Soc. Geol. Ital. 1892).

([4]) Seguenza L., *I vertebrati fossili della prov. di Messina. Parte I. Pesci.* (Boll. d. Soc. Geol. Ital., vol. XX, 1900).

([5]) L'*Orthophragmina Di-Stefanoi* Checchia è una specie comunissima delle argille scagliose eoceniche di Sicilia. La conosco di già del bacino di Palermo, di Termini Ime-

Dalla descrizione già fattane dal prof. Di Stefano, si apprende che l'Eocene del Capo S. Andrea è formato di marne scistose grigio-giallastre, talora variegate, con lenti e piccoli strati di calcare nummulitico brecciforme, sabbioso, grigio o verdiccio. Questa formazione costituisce la parte superiore del lato occidentale della rupe del Tondo e raggiunge lo spessore di circa 14 m.

Un altro lembo si trova nel Malm, portato giù dallo spostamento che diede origine all' insenatura detta Trabese; di là si estende fino alla spiaggia del Sorbo. L'Eocene del Capo S. Andrea non è che la continuazione di quello della valle del torrente S. Giovanni (Giardini); per i suoi caratteri litologici e paleontologici esso forma parte di quella formazione siciliana (Eocene superiore), che è indicata sinteticamente col nome di *Formazione delle argille scagliose.*

Patologia. — *La glandola tiroide nei fanciulli delle scuole di Roma e dei paesi ad endemia gozzo-cretinica* (¹). Nota di U. Cerletti e G. Perusini (²), presentata dal Socio B. Grassi.

Sesso. I dati complessivi dell'esame della tiroide negli scolari valtellinesi, divisi secondo il sesso, sono esposti nella

Tabella VIII.

	Maschi n. 196		Femmine n. 220	
	cifre assolute	percentuale	cifre assolute	percentuale
Tiroide normale	46	23,5 %	61	27,8 %
» patologica (ipertrof.)	150	76,5 »	159	72,2 »

Questa tabella dimostra una lieve prevalenza delle forme patologiche nei maschi: questa prevalenza in blocco, noi crediamo indichi realmente una maggiore predisposizione dei fanciulli di sesso maschile verso l'affezione tiroidea, poichè in questi sono più numerose che nelle femmine anche le forme più gravi, come l'anfora e il gozzo, il che risulta dalla

---

rese e di Collesano (prov. di Palermo); ora l'ho rinvenuta al Capo S. Andrea. È una specie di piccole dimensioni (5 mm. di diametro per 2,5 mm. di spessore), molto spessa, gonfia, distinta specialmente per la conformazione dell'orlo che si mostra sempre piegato a sella in modo regolare. In un lavoro di prossima pubblicazione illustrerò compiutamente questa importante specie, che, essendo facilmente riconoscibile e ben diffusa sempre nello stesso livello, può considerarsi come caratteristica dell'Eocene superiore della Sicilia.

(¹) Lavoro eseguito nell' Istituto Psichiatrico della R. Università di Roma diretto dal prof. A. Tamburini. Marzo, 1896.

(²) V. pag. 247.

TABELLA IX.

		Maschi n. 196		Femmine n. 220	
		cifre assolute	percentuale	cifre assolute	percentuale
Norm.	Tiroide non palpabile .	1	0,5 %	0	0 %
	» palpabile . . .	15	7,6 »	20	9 »
	» facilmente palp.	30	15,3 »	41	18,6 »
Patol.	Lieve tumefazione . .	58	29,5 »	78	35,4 »
	Anfora	60	30,6 »	51	23,1 »
	Gozzo.	32	16,3 »	30	13,6 »

Considerando le forme patologiche a sè, come abbiamo fatto per le normali, avremo meglio determinate le proporzioni percentuali di varî tipi d' ipertrofia, nella

TABELLA X.

	Maschi	Femmine
Lieve tumefazione	38,6 %	49,2 %
Anfora	40 »	32 »
Gozzo	21,4 »	18,8 »

Il gozzo e l'anfora, adunque, sono certamente più frequenti nei fanciulli di sesso maschile, mentre nelle femmine è più frequente la semplice ipertrofia (1).

*
* *

Età. Avendo a disposizione un ragguardevole numero di dati, abbiamo creduto di poter affrontare il problema del rapporto con l'età dei nostri soggetti. Per non assottigliare di troppo le nostre serie, rinunziamo alla contemporanea suddivisione per sesso ed escludiamo, per non doverci basare su cifre troppo esigue, i casi d'età inferiore ai 6 anni e superiore ai 12. Ecco i nostri dati:

(1) Non teniamo conto dei dati sulle ragazze mestruate, anzitutto perchè sono pochissimi, poi perchè non riteniamo rappresentino tutta la verità, in quanto, in parecchi casi, per ragioni di convenienza, non abbiamo potuto approfondire sufficientemente la nostra inchiesta.

TABELLA XI.

		Maschi e femmine n. 394 (cifre brute)						
	Età anni	6	7	8	9	10	11	12
Norm.	Tiroide palpabile	2	9	9	7	3	1	2
	» facilmente palpabile .	14	9	10	13	9	9	3
Patol.	Lieve tumefazione	21	12	23	18	30	13	13
	Anfora	12	11	18	16	26	14	9
	Gozzo	3	4	10	6	8	16	11
		52	45	70	60	76	53	38

Queste cifre ridotte in percentuali dànno la

TABELLA XII.

		Maschi e femmine n. 394 (percentuali)						
	Età anni	6	7	8	9	10	11	12
Norm.	Tiroide palpabile .	3,8	20	12,8	12	3,9	1,8	5,2
	» facilmente palpabile . . .	26,9	20	14,2	22,4	11,8	16,9	7,8
Patol.	Lieve tumefazione .	40	26	32,8	31	39,4	24,5	34,2
	Anfora	23	24	25,7	27,5	34,2	26,4	23,6
	Gozzo	5,7	8,8	14,2	10,3	10,5	30,1	28,9

Da queste tabelle risulta evidente che, coll'avanzare dell'età, diminuisce il numero delle tiroidi normali e, rispettivamente, aumenta il numero di quelle patologiche, non solo, ma va aumentando altresì il numero delle forme più gravi d' ipertrofia tiroidea. Questa legge risulta più evidente quando si raccolga il nostro materiale in due soli gruppi, dei quali il primo comprenda i soggetti tra i 6 e i 10 anni e il secondo i soggetti tra i 10 e i 12 anni.

TABELLA XIII.

	Maschi e femmine	
	Dai 6 ai 10 anni n. 303	Dai 10 ai 12 anni n. 91
Tiroidi normali	28 %	16,4 %
» ipertrofiche (lieve tumefazione, anfora . . .)	61 »	53,8 »
Gozzi	10 »	29,6 »

Si può affermare adunque, che, in Valtellina, già all'età di 6 anni, più di due terzi dei fanciulli sono colpiti dall'affezione tiroidea, ma che altri ancora contraggono, nel progredir dell'età, l'ipertrofia tiroidea. Il tipo dell'affezione, poi, indubbiamente s'aggrava col progredire degli anni.

* * *

Differenze locali. Fin dall'inizio della nostra ricerca abbiamo notato una grande differenza da paese a paese sia nel numero dei fanciulli colpiti dall'affezione tiroidea, sia per la gravità delle forme. Ecco le cifre in proposito:

TABELLA XIV.

		Maschi e femmine n. 416 (cifre brute)				
		Colico	Villatico	Curcio	Campovico	Morbegno
Norm.	Tiroide non palpabile	0	0	0	1	0
	» palpabile . .	13	9	2	3	8
	» facilm. palpab.	10	6	10	4	41
Patol.	Lieve tumefazione .	32	22	24	13	45
	Anfora	29	31	23	9	19
	Gozzo.	21	19	15	3	4
		105	87	74	33	117

Cifre, le quali, ridotte in percentuali e riassunte in 3 sole categorie, forniscono la

TABELLA XV.

	Colico	Villatico	Curcio	Campovico	Morbegno
Tiroide normale .	21,8 %	17,2 %	16,3 %	24,2 %	41,9 %
» ipertrofica.	58,2 »	61 »	63,5 »	66,8 »	54,7 »
Gozzo.	20 »	21,8 »	20,2 »	9 »	3,4 »

Per una ragionevole interpretazione di queste notevoli differenze locali, bisogna tener conto di diversi fattori.

Anzitutto il massimo numero di tiroidi normali, quali si verifica a Morbegno, a nostro avviso, può mettersi in rapporto, almeno in parte, con le migliori condizioni igieniche ed economiche in cui vivono i soggetti esaminati, in buona parte figli di operai e di agiati commercianti di una grossa ed industre borgata.

Rispettivamente a Curcio e a Villatico, ove abbiamo trovato il minimo di tiroidi normali, abbiamo constatato altresì il minimo di provvedimenti

igienici nelle abitazioni e nel tenor di vita di quei contadini, fra i quali è evidente una miseria più profonda e più generale che negli altri paesi visitati.

In quanto alla proporzione fra le semplici ipertrofie tiroidee e i veri e proprî gozzi i quali risultano tanto rari rispetto alle numerose ipertrofie soprattutto a Morbegno, noi crediamo vi concorra l'abitudine ivi assai più diffusa che nei minori centri, di curare mediante i preparati iodici le tumefazioni al collo, quando esse si facciano troppo visibili. Notiamo qui, incidentalmente, che in tutte le ricerche cliniche sul tiroidismo endemico converrà sempre più tener conto di questo fattore, poichè la cura del gozzo, facilitata mediante le pastiglie allo joduro di potassio, da parecchi anni si è diffusa nei maggiori centri abitati e va sempre più estendendosi anche fra le popolazioni rurali.

Di un altro fattore bisognerebbe tener conto nell'apprezzamento delle differenze locali nell'affezione tiroidea ed è la presenza, fra i soggetti esaminati di immigrati e di figli di immigrati da regioni immuni dall'endemia, nonchè l'eventuale influenza ereditaria degl' incroci fra gl' indigeni e gli immigrati. Questo elemento, però, dato lo scarso numero dei casi presentatisi, non ha certamente una sensibile influenza sulle nostre cifre. Sul numero totale dei nostri soggetti, soltanto venti sono nati fuori della Valtellina sia da genitori forestieri, che da genitori valtellinesi, e 18 sono nati in Valtellina essendo ambedue i genitori o uno di essi, oriundi da paesi immuni dall'endemia.

Tanto meno, poi, i detti fattori possono influire sulle nostre medie, in quanto la maggior parte di questi soggetti risiede in Valtellina da parecchi anni, mentre, come dimostreremo quanto prima, in un lavoro *ad hoc*, negli immigrati la tiroide può ipertrofizzarsi anche dopo pochi mesi di permanenza in località dove esiste l'endemia gozzigena.

* * *

Nel gran numero di soggetti esaminati, abbiamo potuto rilevare alcune varietà nei tipi d'alterazione della tiroide. Per la determinazione esatta di alcune di esse, ci riserviamo di estendere maggiormente le nostre ricerche, riferendo qui, per ora, sommariamente, alcune delle nostre osservazioni.

a) In un certo numero di casi abbiamo constatato che le alterazioni ipertrofiche o nodulari della tiroide eran prevalenti o addirittura localizzate nel lobo destro della glandola. Questo fatto era manifestissimo in 44 casi, vale a dire nel 14,2 % delle forme patologiche. Verosimilmente però, esso è più frequente, ma sfugge all'osservazione per la difficoltà di rilevare alla palpazione certe modiche differenze di volume nel mezzo dei tessuti molli delle parti laterali del collo. In un solo caso abbiamo riscontrato una spiccata localizzazione a sinistra.

b) Nelle forme d'ipertrofia tiroidea (lieve tumefazione e anfora), in generale si è rilevata una consistenza molle, pur tuttavia, in parecchi casi, abbiamo constatato una consistenza duro-elastica. Dall'esame delle nostre schede ci risulta che questa particolarità non può mettersi in rapporto nè coll'età nè col sesso dei soggetti, ma se mai, molto più verosimilmente, con la località.

Per ciò deporrebbe il fatto che, le forme d'ipertrofia a consistenza duro-elastica, sono decisamente più numerose a Villatico e a Colico (comuni limitrofi).

c) Le modiche ipertrofie della tiroide, nel massimo numero dei casi, presentano il tipo diffuso a tutta la glandola e sono di consistenza piuttosto molliccia. Ma, in certi casi, si ha un reperto differente, caratterizzato dal fatto che, mentre nei lobi si palpa una lieve tumefazione a consistenza piuttosto dura, l'istmo si percepisce notevolmente ingrossato e di consistenza duro-elastica, a costituire un rilievo trasversale molto pronunziato, immediatamente sotto la cartilagine tiroide. Questo tipo, con prevalenza della tumefazione dell'istmo, ci si è presentato nel 14,5 % dei casi d'ipertrofia tiroidea.

Non vi ha dubbio che in alcuni casi, in cui alla palpazione non abbiamo potuto accertare un'alterazione della tiroide, questa nondimeno esisteva, perocchè la presenza non rara di uno esteso reticolo di vene, in stato di replezione, alla base del collo e sul vertice dello sterno, almeno per taluni casi, disvelava indubbiamente fatti ipertrofici a carico di lobi della tiroide spostati in basso, eventualmente sviluppati dietro lo sterno.

In altri casi, pur essendo negativo il reperto alla palpazione e all'ispezione, per certo era preesistita un'alterazione della tiroide, ovvero l'alterazione era in atto, ma la sua determinazione sfuggiva ai nostri mezzi d'indagine; il soggetto, infatti, o presentava la tipica *facies* del pregresso mixedema, di cui abbiamo trattato diffusamente altrove [1], ovvero presentava la faccia a luna piena (*Bouffissure*), con tutti i caratteri proprî dei soggetti affetti da tiroidismo endemico.

*
* *

Le conclusioni di queste ricerche sono rappresentate a sufficienza dalle cifre che siamo venuti esponendo, cifre d'una eloquenza terribile, ma che, nondimeno, non rappresentano ancora tutta la verità, intendiamo dire, l'estensione e la gravità del morbo endemico, quando si tenga conto delle varie cause che valgono a diminuire il numero di reperti patologici, alle quali abbiamo brevemente accennato: la diffusione della cura del gozzo, la remis-

[1] Cerletti e Perusini, *Studî sul cretinismo endemico*, l. c., pag. 131 e segg.

sione temporanea dei sintomi morbosi, la presenza degli immigrati fra i soggetti indigeni, certe varietà patologiche che sfuggono all'esame ecc. E si pensi che le nostre ricerche sono vôlte sopra la parte scelta della popolazione, perocchè i maestri cercano, e giustamente, di allontanare al più presto possibile dalla scuola i gravi deficienti, e non accolgono, com' è naturale, i veri e proprî cretini. Nè credasi che questa enorme diffusione della malattia sia un appannaggio dei piccoli paesi dove non sono penetrati ancora, col lume della civiltà, i primi principî dell' igiene. Varrebbe l'esempio di Morbegno, dove, malgrado tutto, abbiamo riscontrato circa il 60 % di forme patologiche, ma non sarà inopportuno stralciare da analoghe ricerche, che abbiamo intrapreso sui bambini nella prima infanzia, alcuni dati eloquenti.

A Chiavenna, grossa ed agiata borgata della valle del Mera, dove pure l'endemia gozzo-cretinica non infierisce quanto nella bassa Valtellina, e dove la popolazione conta un numero rilevante d' immigrati e d' incroci con elementi forestieri, abbiamo esaminato i bambini dell'asilo infantile, dell'età dai 3 ai 5 anni, in numero di 72, e vi abbiamo trovato 36 casi spiccatamente patologici, vale a dire il 50 %, e, fra questi, 13 con vero e proprio gozzo, tre dei quali affetti da sintomi palesi di mixedema.

Si pensi ora all' importanza che ha sul normale sviluppo fisico e psichico il retto funzionamento della tiroide, e si giudichi della vastità e dell'urgenza del problema d' igiene sociale che lo Stato avrebbe avuto l'obbligo d'affrontare già da molti anni, mentre invece, fin'ora, lo ha lasciato completamente negletto.

Biologia. — *Ricerche sulla catalasi* [1]. Nota del dott. Amedeo Herlitzka, presentata dal Socio A. Mosso.

I.

Ha l'ossigeno un'azione sulla reazione determinata dalla catalasi?

La catalasi — intendendo con questo nome i vari fermenti di diversa origine che scindono l'acqua ossigenata — è stata studiata, per quello che riguarda la sua azione, molto profondamente da varî autori, tra cui sopratutto dal Senter [2], che studiò la sua emasi estratta dal sangue. Egli stabilì che per la velocità d'azione di essa vale la formola:

$$0{,}4343\ \mathrm{K} = \frac{1}{t_1 - t_2} \log \frac{\mathrm{C}_1}{\mathrm{C}_2}$$

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di fisiologia della R. Università di Torino.

[2] Senter G., Zeitschrft f. physik Chemie, vol. 44, pag. 257, 1903; Id. Proc. Royal Soc., 74, pag. 201, 1905.

dove C_1 e C_2 sono la concentrazione dell'acqua ossigenata, espressa in cmc. di soluzione $\frac{n}{500}$ di permanganato potassico, e misurato rispettivamente al tempo t_1 e t_2. Un argomento che non ho trovato trattato nella letteratura si è, se l'ossigeno abbia o no un'azione sul processo stesso. È noto, che la massima parte delle reazioni enzimatiche arriva ad uno stadio d'equilibrio, determinato tra altro dalla concentrazione dei prodotti di scissione; diminuendo o aumentando quest'ultimo l'equilibrio si sposta in un senso o nell'altro. Se ciò avvenga anche per la scissione dell'acqua ossigenata non mi consta sia stato studiato.

Liebermann (¹) ha studiato in una serie di lavori l'azione che ha l'ossigeno per l'inizio della reazione, dimostrando la necessità della presenza di ossigeno attivo per l'inizio della scissione dell'acqua ossigenata per opera dell'argento colloidale, mentre ciò non avviene per gli enzimi. A questo proposito va notato che mentre alcuni fermenti, che scindono l'acqua ossigenata — come altri che non hanno tale azione — ossidano in presenza del perossido la resina di guaiaco, altri fermenti non hanno tale azione perossidasica, ma solo quella di catalasi; i primi dunque mettono in libertà ossigeno attivo mentre le seconde non lo fanno.

Io ho voluto studiare, se il fenomeno della scissione dell'acqua ossigenata per opera di una catalasi si modifica col variare della concentrazione, cioè della pressione parziale dell'ossigeno.

A questo scopo mi sono servito di una catalasi preparata dal fegato di bue, per ripetuta precipitazione con l'alcool, secondo il metodo adoperato da Battelli e Stern (²). Ottenni così un preparato attivissimo, perfettamente libero di ogni traccia di azione di perossidasi.

Per poter fare agire la catalasi sull'acqua ossigenata in presenza di un determinato gas, e per poter prendere i campioni della soluzione da esaminare, senza che il liquido venga a contatto coll'aria atmosferica, finchè non sia spenta l'azione della catalasi, ho costruito l'apparecchio rappresentato nella fig. 1. In tale costruzione mi sono anche preoccupato di far gorgogliare i gas, per quanto possibile, con la stessa velocità attraverso il liquido, perchè la diversa violenza, con la quale il liquido viene agitato ha certo un'azione sulla velocità della scissione.

Per ottenere tale scopo ho fatto passare i gas — quando non si trattava di gas compressi — sotto una pressione costante, servendomi di un regolatore della pressione, che è una modificazione di uno esistente in commercio. In un bicchiere da pile contenente un liquido per es. olio di vaselina, e nel quale si trova un tubo g piegato più volte, pesca una cam-

(¹) Liebermann L., Arch. f. d. ges. Physiol. (Pflüger), 104, pag. 119 e seg., 1904.
(²) Battelli e Stern, Archivio di Fano, II, 471.

pana di vetro *a*. L'estremità del tubo *g* sorpassa il livello del liquido e penetra dunque nella camera d'aria chiusa dalla campana. Questa comunica con l'esterno mediante un sottile tubo *c* che si trova in un grosso manicotto *d*; tra *c* e *d* si trova uno strato di mercurio.

La campana è sospesa in *b* mediante il sistema bifilare, e si trova in equilibrio mediante il peso *p* attaccato ai fili che passano sulla puleggia. Nel manicotto *d* penetra il tubo *f* tenuto fisso da un sostegno, e che mediante un tubo di gomma comunica col serbatoio del gas. Nell'interno del tubo *f*

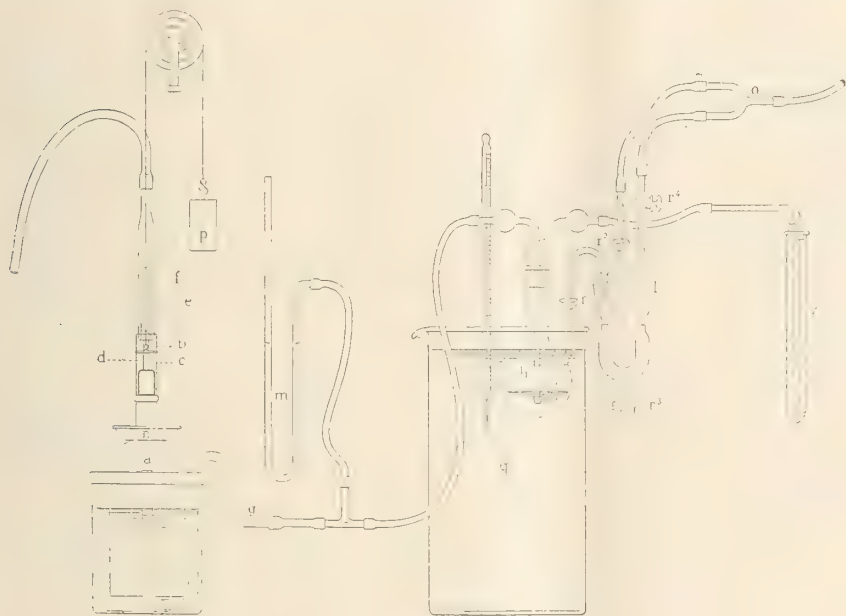



Fig. 1.

è fissato con saldatura un tubo *e* chiuso in alto ed aperto in basso. L'estremità inferiore di *e* si trova di uno o due centimetri più in alto, che quella di *f*; questo particolare non è visibile nel disegno. Nel tubo *e* penetra il tubo *c*, che fa corpo con la campana. Quando la campana si innalza, il mercurio chiude l'estremità inferiore di *f*; se allora si fa passare il gas, questo dal serbatoio penetra in *f*, da dove passa per l'apertura inferiore in *e* e da *e* attraverso *c* nell'interno della campana. Da questa poi esce attraverso *g*. Se in *g* si trova una resistenza, la pressione in *a* aumenta, la campana si innalza e in tal caso il mercurio chiude anche l'apertura inferiore di *e*.

Il gas perciò non può più entrare da *f* in *e* e quindi in *a* diminuisce un po' la pressione, ed il passaggio da *f* ad *e* si riapre. Un piatto *n* è destinato a contenere i pesi, che regolano la pressione secondo i bisogni dell'esperimento. La modificazione principale da me portata è l'equilibrazione della campana mediante il contrappeso *p*; con tale modificazione la sensibi-

lità del regolatore è grandissima e la pressione si mantiene costante fino al millimetro d'acqua.

Da *g* il gas arriva a un tubo a T al quale è innestato un manometro ad acqua, e da qui arriva alla boccia *h* di circa 200 cmc. di contenuto.

Questa è a tappo smerigliato, attraversato da un tubo lungo di afflusso, che pesca nel liquido, e che termina in basso con numerosi forellini, e da un tubo di efflusso, che porta il gas alla valvola *v*, chiusa da uno straterello d'acqua e che deve impedire l'accesso dell'aria atmosferica in *h*. La boccia è destinata a contenere l'acqua ossigenata.

Il tappo può esser fissato alla boccia mediante due anelli di gomma che si attaccano a ganci appositamente saldati al tappo ed alla boccia. Per prendere i campioni di liquido da esaminare, è saldato nella parete della boccia *h* un robusto tubo, che arriva fino al fondo della boccia, e che, dopo essersi portato in alto ed aver attraversato il rubinetto r_1, si piega in basso e penetra in un allargamento piriforme, dove termina fusatamente. L'allargamento piriforme porta in alto un tubo chiuso dal rubinetto r_2, in basso si continua con un tubo di circa 6 mm. di diametro interno, che porta un segno circolare.

Sotto a questo esiste un tubo ad U contenente circa 10 cmc. e che porta rivolto in basso un tubo chiuso da un rubinetto r_3.

L'altra estremità del tubo a U termina con un sottile tubo cilindrico che porta un secondo segno circolare, che si trova allo stesso livello di quello esistente nel primo ramo.

Al di sopra di tale segno il tubo si allarga di nuovo formando uno spazio *l* il quale in alto si restringe ancora in un sottile tubo, che porta un terzo segno e si chiude con un rubinetto r_4. Lo spazio *l* posto tra i due segni è esattamente misurato e contiene 10 cmc. Con due tubi di gomma i due tubi chiusi da r_2 e r_4 sono messi in comunicazione con un tubo a Y *o*.

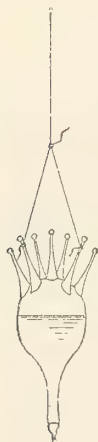



Fig. 2.

L'esperimento si fa nel modo seguente. In *h* (dopo chiuso r_1) si mettono 75 cmc. esattamente misurati della soluzione di acqua ossigenata (*perhydrol* Merck) circa all'1 %. Il fermento si pone in piccole ampolline di vetro di circa 2 cmc. di contenuto, chiuse alla lampada (fig. 2). Il fermento si prepara sciogliendo una minima porzione di catalasi in 50 cmc. di acqua e filtrando. Per ogni serie di esperienze si prepara espressamente il fermento. Questo si riempie nelle ampolle misurandolo con una pipetta divisa in $^1/_{100}$ di cmc.; ogni segno dista dall'altro circa 2,5 mm. e la lettura si fa con la lente, per avere sempre la stessa quantità di fermento. Per poter mescolare il fermento all'acqua ossigenata al momento voluto, si costruisce l'ampolla di vetro sottilissimo e, per facilitarne la rottura, si saldano all'am-

polla stessa numerosi bastoncini di smalto facilmente fusibile. Tali aculei agiscono da leve: questi aculei si staccano al minimo urto asportando dei pezzi della parete dell'ampolla. A due di essi si attacca un filo, col quale si sospende l'ampolla ad un altro filo lungo che, attraversando il tubo corto del tappo, passa tra il tubo di gomma e quello di vetro della valvola. Dando al momento opportuno uno strappo al filo, l'ampolla si rompe e il fermento si mescola all'acqua ossigenata.

Chiusa la boccia *a* si fa gorgogliare il gas attraverso l'acqua ossigenata. Dopo 10 minuti circa, si prende un campione e si dosa l'acqua ossigenata con una soluzione $\frac{n}{10}$ di permanganato potassico. Per far ciò si riempie il tubo ad U, tra i due segni, di una soluzione 1:5 di acido solforico, aspirando per *o* e facendo penetrare il liquido per r_3. Quindi chiuso r_3 e r_2 si apre r_1 e si aspira per *o* tenendo aperto r_4 finchè il liquido arriva al segno superiore di *l*. Si chiude quindi r_4 e si apre r_3 e si continua ad aspirare, finchè il liquido, il cui livello si sarà abbassato nel ramo prossimale del tubo ad U, sarà ritornato al segno. Si ricaccia allora il liquido, restato nel tubo che mette in comunicazione con *h*, in *h* stesso e si richiude r_1. Tutto l'apparecchio che va da r_1 ad r_4, e che chiamerò pipetta per brevità, dovrà prima esser riempito dallo stesso gas che si fa gorgogliare per *h*. Aprendo r_3 si fa defluire ora il liquido in un bicchiere, si lava la pipetta due volte con acido solforico e si fa la titolazione. Dopo di che si mescola il fermento all'acqua ossigenata. Dopo il tempo voluto si prende un altro campione dell'acqua ossigenata e si titola di nuovo.

Quando si lavora sui gas compressi, l'apparecchio regolatore della pressione si ommette e al posto della valvola *v* si innesta un tubo a T, che da un lato porta a un manometro a mercurio, dall'altro si continua con un tubo di gomma, di cui si regola l'apertura con una pinza a vite.

La boccia *h* si trova in un bagno d'acqua *g* a temperatura costante. In genere ho lavorato a 24°,5.

Io ho esaminata la scissione dell'acqua ossigenata in un ambiente di ossigeno a un'atmosfera di pressione e confrontato con questa, da un lato la scissione in un ambiente di azoto, dall'altro quella che avviene con ossigeno compresso a 410 mm. di mercurio di pressione positiva.

Ammettendo che si tratti di una reazione monomolecolare, la velocità della reazione è regolata dalla formula

$$K = \frac{1}{t_1 - t_2} \log \frac{C_1}{C_2}$$

dove C_1 e C_2 sono espresse in concentrazione molecolare. Senter — come ho avvertito — ha dimostrato che per soluzioni molto diluite e per l'emasi ciò vale. Qui però debbo subito avvertire, che nelle condizioni in cui io ho lavo-

rato questo non avviene, come si vedrà dal fatto che i valori di k in due tempi successivi di una stessa esperienza non sono eguali. Se ciò dipenda dalla concentrazione o dalla natura del fermento non posso dire, nè era mia intenzione studiare tale argomento.

Le tabelle che seguono ci danno nelle colonne C le concentrazioni dell'acqua ossigenata (in grammi per cento) esistenti nei vari momenti dello esperimento, le colonne K i valori di tale costante nei singoli intervalli di tempo.

Esp. 23.

Tempo	Ossigeno		Ossigeno		Azoto		Azoto	
	C	K	C	K	C	K	C	K
inizio	1,192	..	1,189	..	1,182	..	1,171	..
dopo 15′ . . .	0,869	0,0090	0,884	0,0085	0,942	0,0066	0,937	0,0065
dopo 30′	0,856	0,00046	0,867	0,00045	0,927	0,00046	0,924	0,00042

Esp. 26.

Tempo	Ossigeno		Azoto		Azoto	
	C	K	C	K	C	K
inizio	1,107	..	1,123	..	1,125	..
dopo 10′	0,381	0,0463	0,279	0,04047	0,352	0,05046
dopo 20′	0,316	0,0081	0,232	0,0080	0,316	0,00469

Esp. 29.

Tempo	Ossigeno		Azoto		Azoto	
	C	K	C	K	C	K
inizio	1,073	..	1,076	..	1,078	..
dopo 10′	0,662	0,0209	0,703	0,01777	0,716	0,01948
dopo 20′	0,619	0,0029	0,673	0,00167	0,689	0,00189

Esp. 31.

Tempo	Ossigeno pressione ordinaria		Ossigeno pressione ordinaria		Ossigeno compresso 410 mm.		Ossigeno compresso 410 mm.	
	C	K	C	K	C	K	C	K
inizio	0,941	..	0,9509	..	0,9944	..	0,9509	..
dopo 10′. . . .	0,5357	0,02446	0,5893	0,02078	0,4285	0,03659	0,5130	0,02672
dopo 20′. . . .	0,4185	0,01042	0,4855	0,00841	0,3365	0,01049	0,4068	0,01049

Da queste tabelle risulta subito che, come ho detto, la reazione fatta nelle condizioni anzidette, non è una reazione monomolecolare. Per quanto poi riguarda l'argomento della presente Nota, si vede che non esistono differenze notevoli e in un senso solo tra il caso in cui la reazione avviene in ambiente d'ossigeno o di azoto da un lato, di ossigeno compresso o a pressione ordinaria dall'altro. Noi possiamo quindi concludere, che la pressione parziale — o la concentrazione — dell'ossigeno, cioè di uno dei prodotti di scissione della reazione, non ha nessun effetto sull'azione della catalasi. Questa dunque a differenza della massima parte degli enzimi, non determina una reazione invertibile.

Mi riserbo di studiare ulteriormente se questo fatto si verifica anche per la catalasi, quando è accompagnata da perossidasi.

II.

L'azione dei sali di manganese in rapporto alla catalasi.

È noto per le ricerche di Bertrand [1] che nella laccasi esiste sempre un sale di manganese e che l'azione della laccasi è in stretto rapporto con la concentrazione di questo sale. Egli ha pure veduto [2] che il manganese ha un'azione ossidante diretta sull'idrochinone, sulla resina di guaiaco, sul pirogallolo, e tale azione è per i vari sali di manganese tanto più intensa, quanto più debole è l'acido da cui derivano. Il Bertrand spiega l'azione dei sali di manganese ammettendo che questi per idrolisi dieno luogo alla formazione di ossido di manganese, che agirebbe poi come trasportatore di ossigeno.

(1) Bertrand, C. R. Acc. Sc. T. 124, pag. 1032, 1897.
(2) Bertrand, C. R. Acc. Sc. T. 124, pag. 1355, 1897.

Io ho voluto studiare se i sali di manganese modifichino l'azione della catalasi, avvicinandola a quella di una perossidasi. Ho disposto perciò l'esperienza nel modo seguente.

In una serie di tubi ho versato 10 cmc. di soluzione di acqua ossigenata, e due di una soluzione di resina di guaiaco preparata di fresco. A questo miscuglio ho aggiunto: in *a* 3 goccie di una soluzione di lattato di manganese, in *b* 3 goccie di lattato di manganese e 3 goccie di una soluzione di catalasi, in *c* 3 goccie della soluzione di catalasi; il tubo *d* serve da controllo. D'altra parte in un altro tubo *e* aggiungo a 10 cmc. di acqua distillata 2 cmc. di resina di guaiaco ed in *f* a questo stesso miscuglio 3 goccie di soluzione di lattato di manganese. Si osserva allora in questo ultimo tubo la colorazione azzurra, comparire dopo qualche minuto, mentre comparisce subito, per intensificarsi poi, nel tubo *b*. Negli altri tubi non si ha affatto colorazione azzurra, neanche dopo molte ore. È da notare dunque che si ha colorazione azzurra nel tubo contenente acqua, resina di guaiaco e manganese, e in quello contenente acqua ossigenata, resina di guaiaco, manganase e catalasi. Invece nè il manganese, nè la catalasi non determinano l'ossidazione in presenza di acqua ossigenata. Ancora debbo avvertire che la catalasi aggiunta ad acqua distillata e resina non determina la colorazione. Con altre sostanze da ossidarsi — con l'idrochinone — invece il campione con l'acqua ossigenata semplicemente è quello che si ossida più presto; aggiungendo invece la catalasi l'ossidazione avviene più lentamente.

La catalasi in questo caso ostacola l'ossidazione come Shaffer [1] ha dimostrato per altre sostanze. Il manganese aggiunto all'acqua ossigenata non accelera l'ossidazione dell'idrochinone, nè la ritarda.

I risultati dell'esperimento fatto sulla resina di guaiaco, colpiscono dapprima per la loro apparente stranezza. Difatti ci si attenderebbe che l'ossidazione debba avvenire più facilmente in presenza di acqua ossigenata. Il fatto, che, in presenza di manganese l'acqua ossigenata ostacola l'ossidazione della resina di guaiaco, e che questa è solo possibile mercè la scissione dell'acqua ossigenata stessa, sembra un paradosso, ma si spiega bene ammettendo la dottrina di Bertrand. Difatti egli ha veduto, che quanto più debole è l'acido, da cui proviene il sale di manganese, tanto più forte è l'azione ossidante, e noi sappiamo, che quanto più debole è l'acido, tanto maggiore è l'idrolisi, che il sale subisce, cioè tanto maggiore è la concentrazione dell'ossido di manganese. Noi sappiamo d'altra parte che l'acqua ossigenata è uno ionizzatore piu forte dell'acqua distillata; in essa perciò sono più dissociati anche gli acidi deboli, e perciò i fenomeni di idrolisi sono molto limitati. Per questa ragione anche da un sale di un acido debole, come l'acido lattico, e di una base debole, come il manganese, non si ha nel-

[1] Shaffer P. Amer. Journ. of Physiol. XIV, pag. 299, 1905.

l'acqua ossigenata che una formazione minima di ossido di manganese. Perciò il lattato di manganese aggiunto all'acqua ossigenata ed alla resina di guaiaco non determina l'ossidazione di questa. Ma se noi aggiungiamo ora la catalasi, questa, distruggendo l'acqua ossigenata, fa diminuire la dissociazione degli elettroliti disciolti e quindi ne favorisce l'idrolisi; per questa si forma ossido di manganese e quindi si ha l'ossidazione della resina di guaiaco, la quale è ancora più favorita dall'abbondante ossigeno, che si sta mettendo in libertà e si discioglie nel liquido.

Una riprova di questa spiegazione l'abbiamo nel fatto, che l'ossidazione per opera del manganese si ha, tanto aggiungendo prima il sale e poi la catalasi, quanto aggiungendo il sale, dopo la scissione dell'acqua ossigenata per opera della catalasi.

Non è improbabile, che, quando la catalasi ha anche l'azione di perossidasi, ci si trovi di fronte a fenomeni analoghi a quelli che si manifestano per l'aggiunta del manganese alla catalasi.

V. C.

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª Transunti.
2ª Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — Transunti. Vol. I-VIII. (1876-84).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — Rendiconti Vol. I-VII. (1884-91).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — Rendiconti *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XV. (1892-1906). Fasc. 5°. 2° sem.
Rendiconti *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIV. (1892-1906). Fasc. 1°-2°.
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VI. Fasc. 1°-6°.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII. Fasc. 1°.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

Ermanno Loescher & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze.*

Ulrico Hoepli. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 2 settembre 1906.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Pubblicazione bimensile. *Roma 16 settembre 1906.* N. 6.

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XV.° — Fascicolo 6°

2° Semestre.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 16 settembre 1906.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 8 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei: qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz' altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell' art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all' autore. - *d*) Colla semplice proposta dell' invio della Memoria agli Archivi dell' Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall' art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica nell' ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L' Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto. è messa a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 16 *settembre* 1906.

Astronomia. — *Riassunto delle osservazioni dell'eclisse totale di sole del 30 agosto 1905, fatte ad Alcalà de Chivert* (*Spagna*). Nota del Corrispondente A. Riccò.

Ho l'onore di presentare all'Accademia un riassunto della mia relazione dell'eclisse, che sarà pubblicata poi *in extenso* nelle Memorie della Società degli Spettroscopisti italiani, insieme ad altre osservazioni fatte dal professore C. Chistoni.

Osservazioni spettroscopiche visuali. — Ho adoperato per queste uno spettroscopio a due prismi, applicato ad un equatoriale di apertura = 15 cm., lunghezza focale = 223 cm. Ho potuto osservare e disegnare in Alcalà le protuberanze solari al mattino dei giorni 24, 26, 27, 28, 30 agosto: da poche che erano, aumentarono di numero ed importanza al giorno dell'eclisse.

Osservazioni visuali. — Per queste mi sono servito di un piccolo equatoriale Steinheil avente: apertura = 8 cm., lunghezza focale = 124 cm., ingrandimento = 50, campo = 56′. Ho rivolta la mia attenzione solamente alle protuberanze; ho riveduto il gruppo orientale di 5 protuberanze che avevo osservato al mattino collo spettroscopio: la maggiore aveva sicuramente l'altezza di $^1/_6$ del raggio lunare, ossia 165″, mentre coll'osservazione spettroscopica avevo trovato solo 64″, e circa altrettanto era stato trovato nelle analoghe osservazioni fatte prima e dopo dell'eclisse nell'Osservatorio di Catania dall'ing. A. Mascari e nell'Osservatorio di Roma (Coll. Rom.) dal dott. E. Tringali (fig. 1).

Si è dunque confermata la maggior grandezza delle protuberanze viste direttamente durante l'eclisse, in confronto alla immagine spettroscopica osservata fuori dell'eclisse. Ho poi notato che anche nell'osservazione diretta quella protuberanza appariva formata di lingue curvate (come nell'osservazione spettroscopica) non di una massa unica di luce, come spesso si è asserito d' ver visto in eclissi precedenti.

Le protuberanze presentavano colorazioni varie e vivissime, che mi hanno molto impressionato: il corpo era di color purpureo chiaro, i lembi in basso

Osservazioni spettroscopiche visuali.

I. Catania: al pomeriggio; II. Roma: a mezzodì; III. Catania: al mattino; IV. Alcalà: al mattino.

Osservazione spettroscopica fotografica.

V. Alcalà: durante l'eclisse; C_a. Protuberanza di Calcio.

Fig. 1.

di color violaceo saturo, in alto di color violetto chiaro, volgente al bianco lucidissimo, argenteo, alla cresta.

Ho poi cercato le protuberanze bianche, scoperte dal compianto P. Tacchini, ed ho visto sopra alla protuberanza maggiore come un pennacchio araldico a tre piume, molto ricurve, di color bianco-grigio, poco distinto dal fondo; questo pennacchio era alto circa $\frac{1}{2}$ raggio lunare, cioè 8'.

Dopo ho diretto il cannocchiale e la mia attenzione all'orlo occidentale e vi ho trovata una bella protuberanza, piegata verso Nord, che non avevo visto nella osservazione spettroscopica del mattino e di cui non mi ero accorto, quando poco prima per stimare l'altezza della protuberanza maggiore orientale, avevo posto la luna nel centro del campo. Questa protuberanza era minore dell'orientale; sopra di essa vi era pure un debole pennacchio chiaro a due piume curve, alto circa $\frac{1}{3}$ del raggio lunare, ossia $5' \frac{1}{2}$.

Ho poi osservata una piccola protuberanza alquanto a sinistra del vertice apparentemente più alto, ossia a Sud.

Poscia ho visto nel quadrante NW un lungo arco cromosferico scoperto dalla luna, sul quale sorgevano parecchie fiammelle.

Tornato poi ad osservare la grande protuberanza orientale, l'ho vista contornata da una serie di archi concentrici bianco-grigi, evidentemente appartenenti alla corona solare: ciò mi ha fatto pensare che anche le alte appendici, o pennacchi, o protuberanze bianche, siano di natura coronale.

Le nubi hanno impedito di vedere la fine dell'eclisse totale e parziale.

Fotografie spettrali dell'eclisse. — Per fare queste ho adoperato una *prismatic camera*, risultante di un prisma obbiettivo di flint molto denso, coll'angolo rifrangente 20°, il diametro 11 cm.; di un obbiettivo fotografico col diametro 11 cm., la lunghezza focale 136 cm.; di una camera fotografica con *châssis* multiplo, cioè contenente 3 lastre sensibili 9 × 12, su cui si potevano fare 9 fotografie in tutto. Con numerose fotografie di spettri di stelle, fatte malgrado il cattivo tempo che ci ha continuamente tribolati, fino nella notte precedente l'eclisse, avevamo determinato esattamente la distanza focale e l'inclinazione da dare alla lastra per avere ben in fuoco tutta la parte visibile dello spettro. Questa *prismatic camera* è molto luminosa, ma ha poca dispersione; però è adatta allo studio o confronto che mi ero proposto di fare delle immagini monocromatiche delle protuberanze.

Mediante una specie di sella di legno e con due collari di ferro avevo collocato la *prismatic camera* sul mezzo del manicotto dell'asse di declinazione dell'equatoriale maggiore predetto, cosicchè poteva seguire gli astri nel loro moto diurno, mediante il motore dell'equatoriale medesimo, e poteva fissarsi a varie declinazioni mediante i due collari di ferro e viti di pressione. La congiunzione poi era tale che il piano di dispersione fosse parallelo alla linea del 2° e 3° contatto dell'eclisse e l'asse della camera deviasse rispetto quello del cannocchiale dell'angolo di 15° della deviazione minima del prisma, talchè i raggi incidenti si potevano rendere paralleli all'asse del cannocchiale.

Le fotografie durante l'eclisse sono state fatte puntualmente dal prof. dott. Mendola, colle pose stabilite: egli le ha pure sviluppate e ne ha fatti i diapositivi e gli ingrandimenti necessarî per studiarle; egli mi ha pure aiutato in tutti i preparativi a Catania e ad Alcalà de Chivert.

Io ho dato il segnale del principio delle fotografie, quando col cannocchiale dell'equatoriale ho visto rompersi l'ultimo filetto del sole ed apparire le *perle di Baily*; e infatti la prima fotografia, istantanea, ha colto il momento del *flash*, ossia della apparizione dello *strato invertente.*

Le pose delle altre fotografie sono di secondi 1, 2, 8, 30, 60, 16, 4, istantanea l'ultima, che fu fatta a $13^h\,19^m\,28^s$.

Nella 1ª fotografia (fig. 2), che è la più importante, si ha una moltitudine di righe od archi lucidi, generalmente corrispondenti alle righe fraunoferiane: costituiscono il *flash*; poi si hanno archi più lunghi, ed in gran

parte più forti, che costituiscono lo spettro della cromosfera; su questi archi sorgono le immagini monocromatiche del gruppo delle protuberanze orientali; inoltre si hanno spettri lineari continui, appartenenti alla parte più bassa e più lucida della cromosfera o dello strato invertente, visibile fra le gole delle montagne lunari; si hanno pure analoghi spettri lineari, men continui, corrispondenti alla parte più lucida delle protuberanze; vi sono poi tratti sottili neri (bianchi nella figura negativa), estesi a tutta la lunghezza

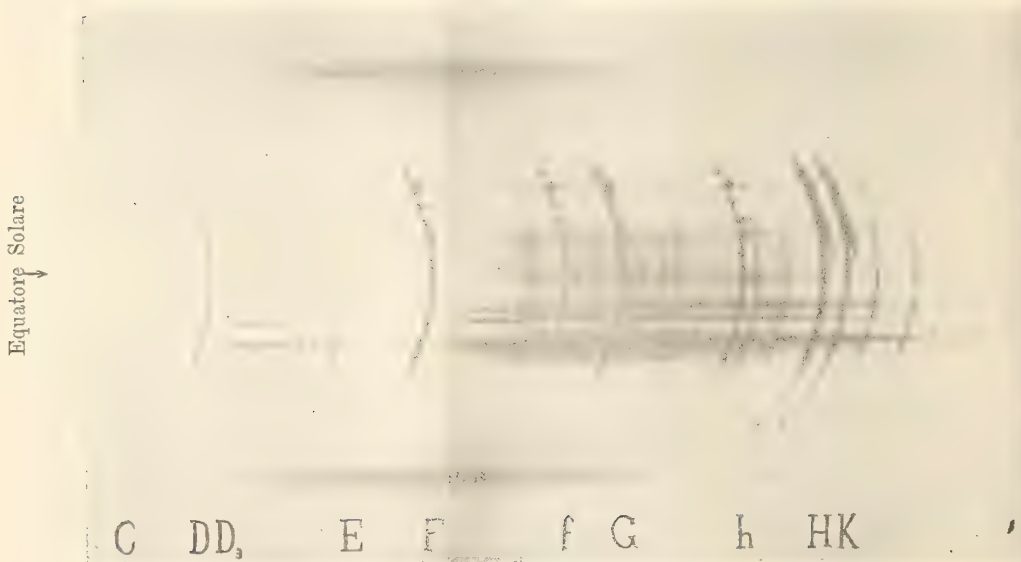



Fig. 2. — Fotografia spettrale 1ª: *Flash* (Negativa).

dello spettro, i quali sono causati dalle montagne lunari, che occultano, interrompono, gli archetti del basso strato invertente, ma non interrompono, ed in generale solamente assottigliano gli archi dello strato cromosferico, che ha altezza maggiore. Finalmente si ha lo spettro della corona, del quale si tratterà dopo.

Nella 2ª fotografia sono scomparsi gli archetti del *flash* e dominano gli archi cromosferici cogli spettri lineari continui (ma a tratti), corrispondenti alle parti più lucide delle protuberanze ed anche a porzioni più lucide della cromosfera.

Nella 3ª fotografia gli archi cromosferici sono sensibilmente diminuiti di spessore, e cominciano ad essere discontinui; persistono gli spettri continui predetti.

Nella 4ª fotografia gli archi cromosferici sono scomparsi, eccetto brevi tratti sulle righe H e K: persistono gli spettri continui suddetti.

Nella 5ª fotografia non vi sono più che le protuberanze orientali ed i loro spettri continui; di più vi è ancora traccia di spettri continui corrispondenti alle parti più lucide della cromosfera, *già occultata dalla luna.*

Nella 6ª fotografia, colla posa di un minuto, comprendente il mezzo della totalità, si hanno basse e parziali immagini delle protuberanze orientali soltanto, sulle righe *C*, *F*, *G*, *h*, *H* e *K*: vi sono ancora tracce di spettri continui, come sopra.

Nella 7ª fotografia non vi è più che un resto minimo delle protuberanze orientali, quasi completamente coperte dalla luna, e cominciano a sco-

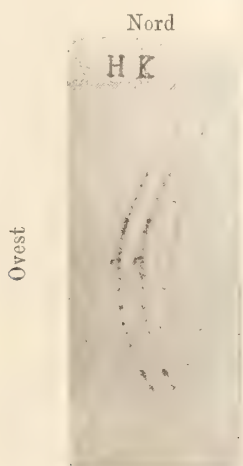



Fig. 3. — Fotografia spettrale 8ª *Cromosfera* (Negativa).

prirsi piccole prominenze nella cromosfera ad Ovest, in due tratti: vi sono anche deboli spettri continui, corrispondenti ad esse prominenze.

Nella 8ª fotografia sono del tutto scomparse le protuberanze orientali, e cresce l'arco cromosferico visibile ad Ovest con una protuberanza a NW, soltanto sulle righe *H* e *K* del Calcio, piccola, ma ben spiccata: vi sono gli spettri continui corrispondenti alle porzioni più lucide della cromosfera (fig. 3).

Nella 9ª fotografia l'arco cromosferico è ancora più lungo e presenta parecchi tratti lucidi e prominenti, oltre la protuberanza predetta: vi sono ancora gli spettri continui, ma debolissimi.

Riassumendo, abbiamo all'istante dell'occultamento completo della fotosfera: 1°. Spettro continuo delle parti più basse della cromosfera, visibili nelle valli, tra le montagne lunari. 2°. Spettro continuo delle parti più lucide delle protuberanze (escluse quelle che hanno la loro immagine soltanto nelle righe *H* e *K* del Calcio). 3°. Spettro formato da una moltitudine di righe corte, lucide, appartenenti allo strato invertente, e costituenti il *flash.*

4°. Archi lunghi, forti, della cromosfera, e su di essi le immagini monocromatiche delle protuberanze. 5°. Striscie nere prodotte da occultamento dei bassi strati solari, causato dalle cime dei monti lunari. Occultata dopo pochi secondi anche la base della cromosfera, scompaiono i corrispondenti spettri continui, scompare lo spettro dello strato invertente, rimangono gli archi lunghi della cromosfera e le immagini delle protuberanze; poi restano solo le protuberanze; persistono sempre gli spettri continui delle parti più lucide di ciascuna delle 5 protuberanze idrogeniche, e diminuendo di intensità, questi spettri continui permangono fino al mezzo della totalità, quando non si hanno più che minimi resti di protuberanze ed alcune sono anche scomparse totalmente. Dopo ricominciano gli stessi fenomeni nel lato occidentale del sole, ma in ordine inverso; i quali, però, noi non abbiamo potuto osservare completamente in causa delle nubi.

Confronto delle varie immagini monocromatiche delle protuberanze. — Presentano notevoli differenze: primieramente si nota che sulle righe H e K del Calcio le immagini delle principali protuberanze orientali sono in maggior numero, più grandi e più estese, per modo da formare quasi una massa unica di luce: anzi all'estremità meridionale del gruppo vi è una protuberanza grande e complicata che manca completamente su tutte le altre righe. Ciò non dipende dalla sensibilità speciale delle lastre adoprate, perchè essa è massima nell'indaco, non nell'estremo violetto, ove sono H e K; deve dunque dipendere dalla reale estensione maggiore ed intensità maggiore delle radiazioni dei vapori del Calcio.

Dopo le immagini delle protuberanze sulle righe H e K, vengono in ordine di intensità decrescente le immagini sulle righe F, G, e poi pressochè eguali, quelle sulle righe h, D_3, C. Ciò per le fotografie su lastre pancromatiche; ma per l'occhio, ossia nell'osservazione visuale le intensità delle immagini monocromatiche delle protuberanze sono come quella delle loro righe lucide osservate ad occhio collo spettroscopio, cioè nel seguente ordine di intensità decrescente: D_3, C, F, G, h, H e K, trascurando le minori; e secondo la teoria della composizione dei colori, otteniamo i seguenti risultati:

$C + F =$ Rosso + Bleu-cianico . . . . . = Bianco roseo
C . . . . = Rosso
$D_3 + G =$ Giallo + Bleu-indigo . . . . . = Bianco
$D_3 + h + H + K =$ Giallo + Violetto . . = Bianco roseo

e sommando tutto avremo:

$C + D_3 + F + G + h + K =$ Bianco + Rosso + Roseo = Purpureo chiaro.

Abbiamo computato due volte il rosso C ed il giallo D_3, ammettendo che la loro intensità sia circa doppia di quella degli altri colori con cui li

abbiamo combinati. Otteniamo così la colorazione purpurea chiara che è veramente la prevalente nelle protuberanze osservate visualmente nelle eclissi, e che perciò furono dette *rosee*.

Ma per la maggior altezza delle immagini H e K si comprende che la cresta delle protuberanze sarà di un violetto intensissimo e perciò volgente al bianco, come si sa avvenire per tutti i colori, secondo un noto fenomeno fisiologico, e come ha verificato sperimentalmente per il violetto il professor Hale (1).

Ai lati poi delle protuberanze, per la varia estensione delle immagini componenti, si potrà avere la prevalenza di colori diversi, come fu osservato da altri, e specialmente del violaceo, come fu da me notato. Nella fig. 4 sono sovrapposte le immagini della D_3 in nero e dalla K in bianco, ottenute decalcandole sopra un ingrandimento a 8 volte della 1ª fotografia. E così è spiegato il dicroismo notevole delle protuberanze viste col cannocchiale, ed è spiegata ancora la maggiore grandezza che debbono avere le immagini delle protuberanze, formate di luce composta, quali sono quelle osservate direttamente o fotografate, in confronto alla immagine monocromatica nel rosso C, osservata collo spettroscopio visuale.

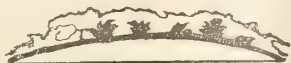



Fig. 4. — Protuberanze nel giallo (D_3) e nel violetto (K).

Ma per spiegare le dimensioni tanto maggiori delle immagini delle protuberanze osservate visualmente in confronto alle spettroscopiche, bisogna tener conto pure della molta luce a spettro continuo che esse protuberanze emettono, come risulta dalle forti striscie di spettri continui che si hanno in coincidenza a tutte le protuberanze idrogeniche dei quali si è detto sopra, striscie visibili anche al di sopra delle loro cime; e della quale luce completa il sig. Deslandres ha dimostrata l'esistenza anche escludendo con schermi colorati la luce delle righe delle protuberanze (2).

Protuberanze bianche. — Nelle eclissi si osservano tre sorta di oggetti bianchi, prescindendo dalla corona: 1) Le creste bianche delle protuberanze rosee e della cromosfera, le quali sono visibili qualora si osservi con sufficiente ingrandimento. 2) Le protuberanze costituite da soli vapori di calcio le quali si ottengono colla fotografia, e se sono visibili direttamente (cosa non ancora ben dimostrata), debbono apparire come bianche o quasi bianche, per le ragioni dette sopra. 3) Le altissime protuberanze bianche, difficili

(1) Astrophysical Journal, May 1896, pag. 382.
(2) Comptes Rendus, tom. CXLI e CXLII.

da vedersi, scoperte da Tacchini, osservate anche da Maunder, Turner, Archer e da me. La mia impressione fu che questi oggetti, ancora problematici, abbiano piuttosto relazione colla corona anzichè colla cromosfera e colle protuberanze rosee. Anche il Tacchini accennò ad una possibile identità di questi oggetti coi pennacchi coronali [1]. Per parte mia quest'opinione è confermata dal fatto che alla seconda osservazione della maggiore protuberanza orientale dell'eclisse in discorso, la vidi circondata da archi, evidentemente di natura coronale, come quelli affatto simili fotografati dalla Missione dell'Osservatorio di Washington per l'eclisse del 1901, e dagli osservatori ritenuti pure coronali ed in relazione alle protuberanze [2].

Altezza dello strato invertente e della cromosfera. — Si può ottenere per via geometrica, conoscendosi il diametro del sole (950″,7) e quello della luna (996″,6), ed avendo misurate le corde degli archi relativi, quali appaiono al momento del 2° o 3° contatto; la 1ª fotografia ci ha dato:

Righe lucide	*Flash*	D_3	*F*	*G*	*H* e *K*	H_ζ
Corde in mm.	4,45	7,14	7,83	8,97	9,49	6,60
Archi in gradi e minuti elioc.	19.46	32.51	36.31	42.58	46.9	30.6
Alt. in secondi d'arco geoc.	2,8	7,6	9,4	12,8	14,7	6,5
Alt. in Km.	1960	5320	6580	8960	10290	4550

L'altezza risultante per la cromosfera s'accorda abbastanza bene con quella che si ha dalle ordinarie osservazioni spettroscopiche: e quindi l'altezza dello strato invertente deve essere intorno a 3″, o 2000 Km.

Corona. — Abbiamo ottenuta una sola e piccola fotografia utilizzabile della corona, con un obbiettivo Voigtländer di lunghezza focale 20 cm., apertura 4 cm.; sulla quale fotografia ho potuto misurare i principali pennacchi, mediante il macromicrometro, riducendone l'ingrandimento a $1\frac{1}{2}$; ed ho ottenuto (fig. 5):

Pennacchi . . .	*A*	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*
Qualità	mediocre	forte lungo	forte dritto	mediocre	debole	debole	debole
Angolo di posizione da Nord per Ovest	1°	6°	147°	159°	189°	317°	328°
Lunghezza in raggi lunari	2	3	4	3	3	2	2

(1) *Eclissi totali di sole del 1882-3-6-7*, pag. 58.

(2) Publications of the Naval Observatory, 2ᵈ Series, Vol. IV, App. I, pag. 239 L Tav. LVIII.

Inoltre vi è un pennacchio debole, molto curvo, ad ovest di *C*.

I pennacchi *A*, *B*, *C*, *D* non hanno direzione radiale; il prolungamento della loro direzione interseca il diametro 180°—270° per *A* e *D* ad Est dal centro, per *B* e *C* ad Ovest.

Non essendo riuscita, insieme alla corona, qualche stella, l'orientamento della lastra è solo grossolanamente approssimato; quindi gli angoli di posizione dati sopra potranno dover subire una sensibile correzione comune.

La parte più lucida della corona può ritenersi (come molti hanno già asserito) avere la forma a stella, caratteristica dell'epoca di massimo d'at-

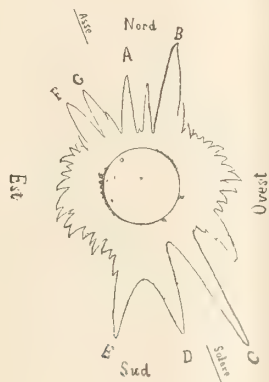



Fig. 5. — Corona solare.

tività del sole; ma vi è di più notevole, che mentre nelle epoche di minimo la corona presenta grandi espansioni equatoriali (come fu osservato nell'eclisse del 1900 ed in parecchie altre), in questa del 1905 si è avuta invece, come caratteristica, la presenza di lunghi pennacchi polari.

È opinione prevalente che i pennacchi della corona solare sieno costituiti da getti di particelle respinte dal sole, sia dalla pressione prodotta dalla luce (secondo Bartoli e Maxwell), sia da ripulsione elettrica. Nel 1875 io presentai a codesta R. Accademia alcune mie esperienze sulle traiettorie percorse dalle polveri elettrizzate. Non si può far a meno di vedere in parecchi dei casi da me descritti e rappresentati, l'analogia esistente tra le linee percorse dalle dette polveri ed i getti che si osservano nella corona.

Il diverso grado di attività e la diversa distribuzione della medesima sulla superficie solare produrrebbero delle corrispondenti differenze nel potenziale elettrico e quindi nella intensità e distribuzione dei pennacchi della corona.

Immagini monocromatiche della corona. — In tutte le fotografie fatte da noi colla *prismatic camera* vi sono parecchi anelli di luce diffusa aventi differente refrangibilità; nelle lastre ortocromatiche (sensibili anche al giallo)

ve ne sono due ben distinti: nel bleu e nel giallo; nelle lastre *sigma* di Lumière ve ne sono due: nel bleu e nel giallo, più debole; nelle lastre pancromatiche (sensibili anche al rosso) vi è inoltre un terzo anello distinto nel rosso, però più debole degli altri. Questi anelli hanno il diametro interno, nella direzione del piano di dispersione, minore dell'altro diametro, e corrispondentemente lo spessore nella prima direzione, maggiore che nella seconda.

I detti anelli non sono vere immagini monocromatiche della corona, corrispondenti alle radiazioni semplici del coronio ($\lambda = 530,3$), dell'idrogeno, ecc., per le seguenti ragioni: 1) il contorno interno non è netto e circolare; 2) questo contorno non corrisponde per posizione nello spettro alle suddette radiazioni.

Questi anelli non si possono ritenere dovuti esclusivamente ai diversi massimi di sensibilità delle lastre adoperate per le seguenti ragioni: 1) nelle lastre *sigma* che hanno un solo massimo nell'indaco, si è ottenuto pure l'anello giallo, quantunque debole; 2) nelle lastre pancromatiche, che hanno un massimo nel giallo ed uno nell'indaco, si è avuto un anello anche nel rosso.

In conclusione tali anelli debbono essere prodotti da veri massimi di intensità nella luce della corona che dà spettro continuo: questi massimi sarebbero nell'indaco ($\lambda = 475$), nel giallo ($\lambda = 570$), nel rosso ($\lambda = 650$). Il primo massimo veramente corrisponde al massimo principale di sensibilità delle lastre adoprate e potrebbe essere dovuto ad esso; i massimi nel giallo e nel rosso, che non corrispondono a massimi secondarî della sensibilità della lastre, stanno a confermare i risultati delle osservazioni spettrali visuali e bolometriche anteriori, indicanti nella luce continua della corona abbondanza di raggi di grande lunghezza d'onda; ciò può dipendere dall'abbassarsi la temperatura delle particelle che costituiscono la corona medesima, nell'allontanarsi dalla superficie della fotosfera.

Righe spettrali della corona. — Non abbiamo ottenuto che la riga caratteristica del coronio a $\lambda = 530,3$; ed anche assai debole e diffusa specialmente all'esterno del breve arco che la rappresenta nelle fotografie 2ª, 3ª, 4ª, 5ª, 6ª della *prismatic camera*; questo arco è visibile solo nel lato occidentale del sole, quando la cromosfera vi era occultata dalla luna: apparisce nella lunula oscura compresa fra i due anelli lucidi, giallo e bleu, dei quali si è parlato prima.

Nello spettrografo (sulla cui fessura si era proiettata l'immagine reale dell'eclisse mediante un eliostata ed una lente convergente, acromatica) con 30^s di esposizione, lo spettro della corona ai due lati E ed W dell'equatore solare è riuscito affatto continuo, senza righe, nè lucide, nè oscure.

La stazione della Missione italiana per l'osservazione dell'eclisse solare totale del 1905 fu impiantata ad Alcalà de Chivert, presso la costa orientale della Spagna. I mezzi furono accordati dal Ministro dell'istruzione del tempo, comm. prof. E. Orlando, al quale rendiamo pubbliche grazie.

Matematica. — *Su un lemma del Poincaré*. Nota del dott. Eugenio Elia Levi, presentata dal Socio Luigi Bianchi.

1. Nella Nota precedente [1] abbiamo stabilito il lemma, che il Poincaré, e dopo di lui, lo Steckloff, lo Zaremba ed altri posero a fondamento delle loro ricerche sul metodo di Neumann per la risoluzione del problema di Dirichlet, per tutti quei campi D che si possono spezzare in un numero finito h di campi D_i, convessi ciascuno rispetto ad un suo punto interno O_i, per modo che col crescere indefinito di h — e col diminuire indefinito delle dimensioni dei campi D_i — i numeri $\frac{3l_i}{2L_i^3}, \frac{1}{13L_i^2}$ (dove l_i ed L_i rappresentano rispettivamente la distanza minima e massima di O_i dal contorno di D_i) divengono grandi a piacere. Notiamo subito che non per ogni campo tale decomposizione sarà possibile: se, per es., il contorno del campo ha una cuspide di seconda specie colla punta volta verso l'esterno del campo, esso non si potrà spezzare in un numero finito di campi convessi ciascuno rispetto ad un suo punto interno. Tuttavia i campi per cui tale decomposizione può farsi sono assai generali: essi comprendono ad esempio, come ora mi propongo di mostrare, i campi cui fu applicato il lemma del Poincaré dagli autori citati, onde viene rimossa l'obbiezione fatta dal prof. Lauricella a queste ricerche. Le condizioni [2] cui tali campi soddisfano sono le seguenti:

1ª *in ogni punto del contorno esiste una tangente determinata*;

2ª *l'angolo acuto* Θ *delle normali (o delle tangenti) in due punti* P e P′ *del contorno è minore di* ar, *dove* a *è una costante, ed* r *è la distanza dei punti* P e P′;

3ª *esiste un numero* d *tale che, descritto un cerchio* γ *col centro in un punto arbitrario* P *del contorno e raggio* d, *ogni normale al contorno in un punto interno al cerchio incontra il contorno internamente al cerchio al più una volta.*

(1) Questi Rendiconti, pag. 83.

(2) Cfr. ad es. Zaremba, *Sur l'intégration de l'équation* $\Delta u + \xi u = 0$, Journal de Mathématiques. Ser. 5, tom. VIII, pag. 59. Lo studio è ivi condotto per i campi a tre dimensioni: per maggiore semplicità nella presente Nota come nella precedente ci siamo limitati a campi dello spazio a due dimensioni: però la cosa non importa differenze essenziali. Osserviamo di più che veramente la 3ª condizione è alquanto mutata, in quanto che lo Zaremba chiede che, entro il cerchio di raggio d, ogni parallela alla normale in P incontri la curva in un solo punto: ma è ben chiaro che, quando ciò avvenga, sostituendo al più $\frac{d}{2}$ a d è soddisfatta la condizione del testo, onde risulta che questa non è certamente più restrittiva di quella.

Si noti che, se la condizione 3ª è soddisfatta per un valore di d, è soddisfatta per ogni valore minore di d.

Si deduce che per detti contorni si possono ritenere soddisfatte alcune altre condizioni:

4ª. *Siano* $S_1, S_2, S_3, \ldots$ *i punti in cui il cerchio* γ *di centro* P *e raggio* d *incontra il contorno:* $S_1 S_2$ *il segmento del contorno interno al cerchio e contenente* P. *Siano* P_1 *e* P_2 *due punti di* $S_1 S_2$: *l'angolo della corda* $P_1 P_2$ *colla tangente in un punto qualunque di* $S_1 S_2$ *è* $< 2ad$. Infatti esiste fra P_1 e P_2 almeno un punto P_3 la cui tangente è parallela alla corda $P_1 P_2$: P_3 si trova entro all'arco $S_1 S_2$, quindi entro al cerchio, e dista perciò da un punto qualunque Q di $S_1 S_2$ meno di $2d$. La condizione 2ª ci dice dunque che l'angolo della tangente in Q colla tangente in P_3, o (ciò che è lo stesso) colla corda $P_1 P_2$ è $< 2ad$.

5ª. Si deduce dalla 4ª condizione: *l'angolo della corda* $P_1 P_2$ *e della normale in un punto dell'arco* $S_1 S_2$ *è compreso fra* $\frac{\pi}{2} - 2ad$ *e* $\frac{\pi}{2} + 2ad$; *l'angolo di una tangente in un punto dell'arco* $S_1 S_2$ *colla normale in un qualunque altro punto dell'arco stesso è compreso fra* $\frac{\pi}{2} - 2ad$ *e* $\frac{\pi}{2} + 2ad$.

6ª. *Col centro in* P *si descriva un cerchio* γ_1 *di raggio* $\frac{d}{2}$; *e sia* $P_1 P_2$ *il tratto del contorno intorno a questo cerchio e contenente* P. *Le normali a* $P_1 P_2$ *incontrino in* $M_1 M_2$ *il cerchio* γ: *si può scegliere* d *abbastanza piccolo perchè l'area compresa fra l'arco* $P_1 P_2$, *le normali* $P_1 M_1$ *e* $P_2 M_2$ *e l'arco* $M_1 M_2$ *di* γ *sia interna al campo.*

Infatti le normali nei punti dell'arco $P_1 P_2$ incontrano γ nei punti di un arco continuo α di cui M_1 ed M_2 sono punti interni od estremi. Io dico che α contiene il minore degli archi $M_1 M_2$. Ed invero preso un qualunque punto P_3 dell'arco $P_1 P_2$ esso dista da P_1 di meno di d, e l'angolo delle normali in P_1 e in P_3 è per la condizione 2ª $< ad$; quindi il punto M_3 in cui la normale in P_3 incontra γ dista da M_1 di un arco minore di $\frac{\pi}{3} + 2ad$ [1]. Se quindi d è piccolo per modo che $\frac{\pi}{3} + 2ad < \pi$, non potrà mai M_3 coincidere col punto diametralmente opposto a M_1 e quindi non potrà mai α contenere completamente il massimo degli archi $M_1 M_2$. Ne segue che per ogni punto del minore degli archi $M_1 M_2$ passa una normale al contorno in un punto dell'arco $P_1 P_2$; per la condizione 3ª segue che tale arco non ha nessun punto comune col contorno. Siccome ancora per la condizione 3ª si ha lo stesso per le normali $P_1 M_1$, $P_2 M_2$, si deduce

[1] Cioè somma di un arco ($< 2ad$) contenuto in un angolo $< ad$ di vertice P_1 e di un arco $\left(\leq \frac{\pi}{3}\right)$ avente corda $\leq P_1 P_3 \leq d$.

che l'area compresa fra l'arco $P_1 P_2$, le normali $P_1 M_1$, $P_2 M_2$ ed il cerchio γ è tutta interna al campo.

2. Prima di accingerci alla dimostrazione promessa facciamo due semplici osservazioni.

Anzitutto si noti che un campo limitato da segmenti di retta si può sempre spezzare nella somma di un numero finito di triangoli, e quindi di campi convessi.

In secondo luogo si consideri un campo convesso il cui contorno sia formato di una parte C_1 tale, che su ogni retta per un punto P di C_1 gli eventuali punti interni siano tutti da una parte di P, e di una parte C_2 qualunque purchè avente in ogni punto tangente determinata e priva di cuspidi. Il campo è convesso rispetto a tutti quei punti, se esistono, per cui non passa nessuna tangente a C_2. Infatti sia O un punto rispetto a cui il campo non è convesso: esisterà un raggio s per O che incontra il contorno in più di un punto e quindi almeno in tre punti: supponiamo che s incontri ordinatamente a partire da O il contorno nei punti $A_1 A_2 A_3 \ldots$ Il tratto $A_1 A_2$ sarà esterno al campo, i tratti OA_1, $A_2 A_3$ interni. A_1, A_2 sono su C_2, poichè sia per A_1 che per A_2 passa la retta $OA_1 A_2$ su cui esistono punti interni al campo sia da una parte che dall'altra di A_1 ed A_2. Spostiamo s attorno ad O con continuità: in una conveniente posizione di s, A_1 ed A_2 coincidono: altrimenti la regione luogo dei punti di $A_2 A_3$ sarebbe staccata dalla regione luogo dei punti di OA_1 e quindi il campo non sarebbe connesso. Siccome A_1 ed A_2 sono sempre su C_2, e C_2 ha in ogni punto una tangente determinata, in tale posizione s tocca C_2. Quindi è dimostrato l'assunto.

3. Si consideri un campo soddisfacente le condizioni del n. 1, e serbando le notazioni del n. 1 condizione 6ª, si costruisca il quadrangolo $M_1 P_1 P_2 M_2$ che ha i lati $M_1 P_1$, $P_2 M_2$, $M_1 M_2$ rettilinei e come lato $P_1 P_2$ l'arco $P_1 P_2$ del contorno. Supponiamo d piccolo per modo che $\cos ad > 0{,}9$, $\operatorname{sen} ad < 0{,}2$, $\operatorname{tg} ad < 0{,}2$: basterà perciò che sia $ad < \frac{\pi}{30}$. Al quadrangolo $P_1 M_1 M_2 P_2$ si può applicare la seconda osservazione del n. 2, considerando come parte C_1 l'insieme dei tre lati rettilinei, come parte C_2 l'arco $P_1 P_2$: per riconoscere la possibilità di ciò, basterà osservare che il quadrangolo sta tutto da una parte di ognuno dei suoi lati rettilinei. Infatti il lato $P_1 P_2$ sta tutto da una parte di $M_1 P_1$ e di $P_2 M_2$ in virtù della condizione 3ª unita coll'osservazione che $P_1 P_2$ è tutto intorno al cerchio γ_1 di centro P e raggio $\frac{d}{2}$. Dal ragionamento usato nel dimostrare che è soddisfatta la condizione 6ª segue inoltre che il segmento $M_1 M_2$ sottende del cerchio γ un arco $< \frac{\pi}{3} + 2ad < \frac{\pi}{3} + \frac{\pi}{15} < \frac{2\pi}{3}$; quindi $M_1 M_2$ dista da P più di $\frac{d}{2}$. Esso

è dunque tutto fuori del cerchio γ_1 e quindi non ha punti comuni coll'arco $P_1 P_2$. Concludiamo che $P_1 P_2$ sta tutto da una parte di ciascuno dei lati rettilinei del quadrangolo. Basta quindi dimostrare che i lati $P_1 M_1$ e $P_2 M_2$ non si tagliano mutuamente e che gli angoli $P_1 M_1 M_2$ e $P_2 M_2 M_1$ del quadrangolo non sono $> \pi$. Quest' ultimo fatto risulta immediatamente dall'osservazione che questi angoli sono angoli di due corde del cerchio γ. Quanto all'altro esso sarà evidente quando si mostri che il punto A in cui le rette $P_1 M_1$ e $P_2 M_2$ si incontrano è fuori di γ. Infatti si conducano da P le normali PT_1 e PT_2 alle rette $P_1 M_1$, $P_2 M_2$: sarà $PT_1 = PP_1 \operatorname{sen} PP_1 T_1$, ma $PP_1 = \frac{d}{2}$, $PP_1 T_1$ è, per la condizione 5ª, compresa fra $\frac{\pi}{2} + ad$ e $\frac{\pi}{2} - ad$ quindi $\operatorname{sen} PP_1 T_1 > \cos ad > 0{,}9$ e $PT_1 > \frac{9}{20} d$. Analogamente $PT_2 > \frac{9}{20} d$. Ora il punto A è fuori o dentro al cerchio γ a seconda che $\frac{PT_1}{d}$ è maggiore o minore di $\operatorname{sen} PAT_1$; ma $\operatorname{sen} PAT_1 < \operatorname{sen} P_2 AP_1 < \operatorname{sen} ad < \frac{1}{5} < < \frac{9}{20} < \frac{PT_1}{d}$ quindi A è fuori di γ. Risulta quindi, come si era detto, che il quadrangolo $P_1 M_1 M_2 P_2$ sta tutto da una parte di ciascuno dei suoi tre lati rettilinei. E dalla precedente discussione risulta inoltre che esso è connesso, e per la condizione 6ª del n. 1 tutto interno al campo.

4. Prendiamo ora sulla normale in P al contorno un punto O interno al campo tale che $PO = \frac{1}{4} d$. È facile vedere che $P_1 M_1 M_2 P_2$ è convesso rispetto ad O. Per la seconda osservazione del numero 2, basta mostrare che nessuna tangente a $P_1 P_2$ passa per O. Ora, preso un punto E di $P_1 P_2$ la tangente in esso incontri la normale in P in F, dal triangolo PFE si deduce $PF = PE \frac{\operatorname{sen} PEF}{\operatorname{sen} EFP}$. Ma $PE < \frac{d}{2}$, e, per la condizione 4ª $PEF < ad$, $\operatorname{sen} PEF < \operatorname{sen} ad < 0{,}2$; EFP è l'angolo della normale in P e della tangente in E quindi è compreso (condizione 5ª) fra $\frac{\pi}{2} - ad$ e $\frac{\pi}{2} + ad$ perciò $\operatorname{sen} EFP > \operatorname{sen}\left(\frac{\pi}{2} - ad\right) = \cos ad > 0{,}9$. Sarà dunque $PF < \frac{2}{9} \frac{d}{2} = \frac{1}{9} d$. $PO = \frac{1}{4} d$ è quindi sempre maggiore di PF e cioè per O non passa nessuna tangente a $P_1 P_2$.

5. Troviamo ora dei limiti inferiori per i numeri $\frac{3l}{2L^3}, \frac{1}{13L^2}$ per il campo interno al quadrangolo $P_1 M_1 M_2 P_2$. Anzitutto poichè $P_1 M_1 M_2 P_2$ è tutto contenuto nel cerchio di centro P e raggio d sarà

$$L < 2d.$$

Per avere un limite inferiore della minima distanza l di O dal contorno di $P_1 M_1 M_2 P_2$, basta calcolare le distanze δ_1, δ_2, δ_3, δ_4 di O rispettivamente dai lati $P_1 P_2$, $P_1 M_1$, $P_2 M_2$, $M_1 M_2$. La distanza δ_1 di O dai punti E di $P_1 P_2$ è maggiore della distanza di O dalle tangenti all'arco $P_1 P_2$ nei punti stessi, quindi $\delta_1 > \mathrm{OF}$ sen OFE. Ma OFE è compreso fra $\frac{\pi}{2} + ad$ e $\frac{\pi}{2} - ad$ quindi sen OFE $> 0,9$; di più $\mathrm{OF} = \mathrm{OP} - \mathrm{PF} > \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9}\right) d = \frac{5}{36} d$; quindi

$$\delta_1 > \frac{5}{36} \frac{9}{10} d = \frac{1}{8} d.$$

Se diciamo e_2, e_3, e_4 le distanze di P dai lati $P_1 M_1$, $P_2 M_2$, $M_1 M_2$, sarà evidentemente $\delta_i > e_i - \mathrm{PO} = e_i - \frac{1}{4} d$: ci basterà quindi calcolare $e_2\, e_3\, e_4$. Sarà (n. 3) $e_2 = \mathrm{PT}_1 > \frac{9}{20} d$. Si deduce

$$\delta_2 > \left(\frac{9}{20} - \frac{1}{4}\right) d = \frac{1}{5} d.$$

Analogamente calcolando la lunghezza e_3 della normale PT_2 condotta da P su $P_2 M_2$, si ha

$$\delta_3 > \frac{1}{5} d.$$

Rispetto ad e_4 si è già ottenunto al n. 3 $e_4 > \frac{d}{2}$: si ha quindi

$$\delta_4 > \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{4}\right) d > \frac{1}{4} d.$$

Confrontando i valori di $\delta_1\, \delta_2\, \delta_3\, \delta_4$ si ottiene $l > \frac{1}{8} d$. Il minore dei due numeri $\frac{3l}{2\mathrm{L}^3}$ e $\frac{1}{13\mathrm{L}^2}$ è quindi maggiore di $\frac{1}{52 d^2}$.

Possiamo quindi conchiudere che il campo $P_1 M_1 M_2 P_2$ soddisfa alle condizioni imposte ai campi parziali D_i in cui si deve dividere il campo D per applicarvi il teorema del Poincaré, in quanto che esso è convesso rispetto ad un suo punto interno, ed i numeri $\frac{3l}{2\mathrm{L}^3}$ e $\frac{1}{13\mathrm{L}^2}$ crescono indefinitamente al diminuire delle dimensioni del campo.

Ora è ben chiaro che preso un campo soddisfacente alle condizioni del n. 1, si può procedere alla costruzione di simili quadrangoli per modo che ogni parte del contorno appartenga ad uno e ad uno solo di essi come lato curvilineo $P_1 P_2$. Siccome il contorno ha lunghezza finita e la lunghezza di ciascuno di questi archi $P_1 P_2$ è sempre $> d$, otterremo un numero finito di

quadrangoli i quali mai ricopriranno due volte un pezzo del campo. Talchè il campo risulterà composto di due parti: l'una è la somma di detti quadrangoli e l'altra consta di un poligono a lati rettilinei (limitato dai segmenti analoghi ad $M_1 M_2$): l'una e l'altra di queste parti si possono spezzare in parti soddisfacenti alle condizioni imposte ai campi parziali D_i; la prima per quanto è detto in questo numero, la seconda per la prima osservazione del n. 2. Il campo totale risulterà quindi diviso nel modo richiesto.

Impiccolendo d — e con ciò aumentando il numero dei campi quadrangolari parziali — e suddividendo, ove occorra, i triangoli in cui si divide il campo poligonale, si potrà fare in modo che i numeri $\frac{3l}{2L^3}$ e $\frac{1}{13L^2}$ per questi campi crescano ad arbitrio.

Risulta quindi che per i campi soddisfacenti alle condizioni del n. 1 si può, come si è detto, applicare il teorema del Poincaré.

Però non sarebbe difficile vedere che non impedirebbe la decomposizione in campi parziali che godano delle proprietà accennate nel n. 1, l'esistenza di un numero finito di punti angolari o di cuspidi di prima specie od anche di cuspidi di seconda specie purchè colla punta volta verso l'interno del campo: e che anche a questi campi più generali si può, ove occorra, applicare il lemma del Poincaré.

Matematica. — *Ancora alcune osservazioni sulle funzioni derivate.* Nota di BEPPO LEVI, presentata dal Socio C. SEGRE.

1. In tre Note precedenti, pubblicate in questi Rendiconti [1], col titolo: *Ricerche sulle funzioni derivate*, ho approfondito assai più che non fosse stato fatto fin qui lo studio delle dipendenze fra le funzioni continue e le loro funzioni derivate — massimamente per il caso in cui taluna di queste funzioni derivate possa assumere valori infiniti od illimitatamente grandi. Ed uno dei principali risultati dell' ultima delle Note citate [2] si può riassumere brevemente nell'enunciato:

Condizione necessaria e sufficiente perchè, nei riguardi di una funzione $f(x)$ continua in un dato intervallo $a \dots b$ e di una qualunque delle sue funzioni derivate $u(x)$, valga il teorema fondamentale del calcolo integrale è che l'aggregato dei valori della $f(x)$ in un qualunque aggregato di punti di misura nulla abbia misura nulla, abbia inoltre misura nulla l'aggregato dei punti in cui qualcuna delle sue funzioni derivate diviene infinita, ed esista inoltre l'integrale nell'intervallo $a \dots b$ della funzione derivata.

[1] Vol. XV, 1° semestre 1906, pp. 433, 551, 674.
[2] N. 2, pag. 679.

L'integrale s'intende qui nel senso del Lebesgue [1].

Nei numeri seguenti di quella Nota si son dedotti notevoli corollari di questa proposizione: ma fin d'allora si è pure annunziato che, nei casi particolari considerati, si poteva rendere assai più esplicita la proposizione in discorso.

Sopra tali osservazioni intendo ritornare in questa Nota.

2. Alla proposizione del n. 3 della Nota citata (pag. 680) si può sostituire quest'altra:

Se UNA $u(x)$ *delle funzioni derivate della funzione continua* $f(x)$ *è finita in tutto l'intervallo* $a \dots b$, o, più generalmente,

se l'aggregato dei punti in cui $u(x)$ *è infinita e riducibile,*

la condizione necessaria e sufficiente perchè esistano gli integrali

$$\int_a^b u(x)\,dx \quad , \quad \int_a^b |u(x)|\,dx$$

è che la funzione abbia in $a \dots b$ *variazione limitata. La funzione* $f(x)$ *differisce allora al più per una costante dall'integrale indefinito (del Lebesgue) della detta derivata* [2].

A facilitare l'intelligenza della dimostrazione che segue, occorre richiamare le proprietà fondamentali dell'integrale d'una funzione non limitata. Mediante i numeri $l_i (i = -\infty, \dots, +\infty, \lim\limits_{i=+\infty} l_i = +\infty, \lim\limits_{i=-\infty} l_i = -\infty,$ $l_{i+1} - l_i = \varepsilon)$ si divida l'intervallo di variabilità della $u(x)$ in intervalli parziali di ampiezza ε, e si chiami e_i l'aggregato degli x di $a \dots b$ per cui $l_{i+1} > u(x) \geqq l_i$. Si ponga

$$S_\varepsilon = \sum_{-\infty}^{+\infty}{}_i\, l_i\, m(e_i) \quad [3];$$

sarà, per definizione [4],

$$\int_a^b u(x)\,dx = \lim_{\varepsilon=0} S_\varepsilon .$$

Se la S_ε non è convergente, l'integrale non esiste: gli integrali di $u(x)$ e di $|u(x)|$ esistono e non esistono simultaneamente. Osservando che

$$\sum_{-\infty}^{+\infty}{}_i\, l_i\, m(e_i) = \lim_{\substack{n_1=+\infty \\ n_2=-\infty}} \sum_{n_1}^{n_2}{}_i\, l_i\, m(e_i),$$

(1) Lebesgue, *Leçons sur l'intégration etc.*, Paris, Gauthier-Villars, 1904, pag. 112 e seg.; *Intégrale, longueur, aire*, Ann. di mat. (3) 7 (Thèse).

(2) La proposizione in questa forma fu già enunciata dal Lebesgue (*Leçons*, pp. 122-123) Cfr. al riguardo la mia prima Nota sopra citata (1° sem., pag. 434) e la Nota del Lebesgue, *Sur les fonctions dérivées* (Questi Rendiconti, vol. XV, 2° sem., pag. 1) e i numeri 8 e 9 della presente Nota.

(3) $m(e_i)$ rappresentando la *misura* dell'aggregato e_i. Cfr. per questi ed altri simboli la mia prima Nota sopra citata e le *Leçons* del Lebesgue.

(4) Lebesgue, *Leçons*, pag. 115.

si può dare alla precedente definizione la forma, che ci sarà più utile in seguito (¹),

$$\int_a^b u(x)\,dx = \lim_{\substack{\varepsilon=0 \\ n_1=+\infty,\, n_2=-\infty}} S'_{\varepsilon n_1 n_2} \quad , \quad S'_{\varepsilon n_1 n_2} = \sum_{n_2}^{n_1}{}_i\, l_i\, m(e_i)\,;$$

e se, come nella presente applicazione, l'aggregato dei punti in cui $|u(x)| = \infty$ ha misura nulla, si può ancora dire che

$$\int_a^b u(x)\,dx = \lim_{\substack{\varepsilon=0 \\ \lambda=\infty}} S''_{\varepsilon\lambda} \quad , \quad S''_{\varepsilon\lambda} = \sum_{(\lambda)}{}_i\, l_i\, m(e_i)$$

dove $\sum_{(\lambda)}{}_i$ rappresenta la somma che si ottiene sostituendo nella $\sum_i$ rispettivamente $+\lambda m(e_i)$ e $-\lambda m(e_i)$ ai termini per cui $l_i > \lambda$ ovvero $l_i < -\lambda$.

3. Supporremo dapprima, per semplicità, che la funzione $u(x)$ sia ovunque finita nell'intervallo $a \dots b$; e, per fissare le idee, supporremo che la $u(x)$ sia precisamente la derivata superiore a destra.

Fissata la successione di numeri l_i ed un valore arbitrario di λ, si determini una serie di numeri positivi η_i tali che

$$\sum_{-\infty}^{+\infty}{}_i\, |l_i|\, \eta_i \leq \varepsilon \quad , \quad \sum_{-\infty}^{+\infty}{}_i\, \eta_i \leq \varepsilon^2 \frac{1}{\lambda^2}$$

e si racchiuda ciascun aggregato e_i in un aggregato di segmenti A_i tale che

$$0 < m(A_i) - m(e_i) = \eta_i\,.$$

L'aggregato A_i essendo numerabile, si chiami A_{ip} uno qualunque dei segmenti che lo compongono (quello che occupa il posto p nella supposta numerazione).

Ogni punto x di $a \dots b$ appartenendo allora ad un determinato aggregato e_i e a un determinato segmento A_{ip} (²), si consideri il segmento $x \dots x+h$ massimo di lunghezza $\leq \varepsilon$ e tale che anche $x+h$ appartenga ad A_{ip} e che

$$l_i - \varepsilon \leq r[f(x)\,,\, x\,,\, x+h] \leq l_i + \varepsilon$$

e si immagini ricoperto l'intervallo $a \dots b$ mediante una successione di questi segmenti $x \dots x+h$ tale che il primo estremo del primo segmento sia a, e di ciascuno degli altri segmenti sia primo estremo il secondo estremo del segmento che immediatamente lo precede (se tale immediatamente precedente

(¹) Cfr. pure la mia Nota: *Sopra l'integrazione delle serie* (Rend. del R. Ist. Lomb di sc. e lett. (2) 39, 1906, pag. 776.

(²) Ogni punto x può appartenere a più segmenti A_{ip}, *corrispondenti a valori differenti di* i; ma esso appartiene ad un solo aggregato e_i, e, per dato i, ad un solo segmento A_{ip}.

esiste) ovvero il limite dei secondi estremi dei segmenti che lo precedono [1]. Chiameremo *segmenti* H i segmenti $x \dots x + h$ che compongono questa successione; l'aggregato dei loro estremi è chiuso e numerabile, quindi riducibile; chiameremo $\mathfrak{C}$ l'aggregato dei suoi punti di condensazione.

L'aggregato $\mathfrak{C}$ può racchiudersi in un aggregato *finito* di segmenti, di misura totale piccola a piacere, operando come segue:

Sia C_1 il punto di $\mathfrak{C}$ più prossimo a b (b medesimo, se questo appartenesse ad $\mathfrak{C}$): si determini a sinistra di C_1 un segmento $c_1 \dots C_1$ (p. es. il massimo) di lunghezza $\leq \frac{\varepsilon}{\lambda}$ ed in cui l'oscillazione di $f(x)$ sia $\leq \theta$ (θ essendo un numero positivo arbitrario, di cui si potrà disporre ulteriormente) e tale che c_1 sia estremo di un segmento H. Sia poi C_2 il punto di $\mathfrak{C}$ più prossimo a c_1, a sinistra di c_1 (eventualmente c_1 medesimo, se appartenesse ad $\mathfrak{C}$), e si determini, a sinistra di C_2 un segmento $c_2 \dots C_2$ di lunghezza $\leq \frac{\varepsilon}{2\lambda}$ ed in cui l'oscillazione di $f(x)$ sia $\leq \frac{\theta}{2}$ e tale che c_2 sia estremo di un segmento H. Sia ancora C_3 il punto di $\mathfrak{C}$ più prossimo a c_2, a sinistra di c_2; su esso si operi in modo analogo sostituendo ai numeri $\frac{\varepsilon}{\lambda}, \frac{\varepsilon}{2\lambda}$; $\theta, \frac{\theta}{2}$ i numeri $\frac{\varepsilon}{4\lambda}, \frac{\theta}{4}$ e così si prosegua.

Il procedimento terminerà, dopo un numero finito di operazioni, colla determinazione d'un punto c_ν, estremo di un segmento H, e precedente, nell'ordine $a \dots b$ tutti i punti di $\mathfrak{C}$. Per persuadersene basta osservare che agli estremi dei segmenti H e loro punti di condensazione, o, se si vuole, anche soltanto ai punti di $\mathfrak{C}$, si possono far corrispondere *ordinatamente* i numeri di un conveniente segmento della classe $Z(\aleph)$ del Cantor, in modo che tali numeri crescano colla distanza del punto corrispondente da a. I numeri così affissi ai punti $C_1\, C_2 \dots$ costituiscono quindi una successione decrescente e perciò finita [2].

Esteriormente agli intervalli $c_i \dots C_i$ non esistono punti di condensazione degli estremi dei segmenti H; quindi esiste solo un numero finito di tali segmenti; li chiameremo i *segmenti* H'; essi, coi segmenti $c_i \dots C_i$ medesimi costituiscono una catena (*di un numero finito di elementi*) ricoprente l'intervallo $a \dots b$.

Indicheremo con $\sum'$ le somme estese a soli termini corrispondenti a segmenti H'.

(1) Cfr. la mia prima Nota sopra citata, pag. 435 e Lebesgue, *Leçons*, pag. 163, come pure la Nota citata, questi Rendiconti, pag. 6.

(2) Cantor, *Beiträge zur Begründung der transfiniten Mengenlehre* (2$^{\text{ter}}$ *Artikel*), Math. Ann. 49, pag. 207; Encyklopädie, Art. Mengenlehre IA 5, n 6.

4. Supposto che la funzione $f(x)$ abbia in $a \ldots b$ variazione totale limitata, si indichi con V tal variazione; sarà, per definizione,

$$(1) \qquad V > \sum_i' |l_i| h - (b-a)\varepsilon > \sum_{(\lambda)}{}_i' |l_i| h - (b-a)\varepsilon \text{ (1)}.$$

D'altra parte, poichè la somma delle lunghezze dei segmenti $c_i \ldots C_i$ che coi segmenti H' completano $a \ldots b$ è

$$< \frac{\varepsilon}{\lambda} + \frac{\varepsilon}{2\lambda} + \frac{\varepsilon}{4\lambda} + \cdots = 2\frac{\varepsilon}{\lambda},$$

$$(2) \qquad \sum_{(\lambda)}{}_i' |l_i| h \geq \sum_{(\lambda)}{}_i |l_i| h - \lambda \cdot 2\frac{\varepsilon}{\lambda} = \sum_{(\lambda)}{}_i |l_i| h - 2\varepsilon.$$

Si chiami ancora B_i l'aggregato dei segmenti H il cui primo estremo appartiene ad e_i; si ha [2]

$$(3) \qquad \sum_{(\lambda)}{}_i |l_i| h = \sum_{(\lambda)}{}_i |l_i| m(B_i)$$

$$0 \leq m(A_i) - m(B_i) < \sum [m(A_i) - m(B_i)] = \sum m(A_i) - \sum m(B_i)$$

$$\sum m(B_i) = b - a = \sum m(e_i)$$

e quindi

$$m(A_i) - m(B_i) < \sum [m(A_i) - m(e_i)] = \sum \eta_i \leq \varepsilon^2 \frac{1}{\lambda^2}$$

onde

$$(4) \qquad 0 \leq \sum_{(\lambda)} |l_i| m(A_i) - \sum_{(\lambda)} |l_i| m(B_i) <$$

$$< \sum_{(\lambda)} |l_i| [m(A_i) - m(B_i)] < \varepsilon^2 \frac{1}{\lambda^2} \sum_{(\lambda)} |l_i| = \varepsilon \text{ (3)}.$$

Se in fine si tien presente che

$$\sum_{(\lambda)} |l_i| m(e_i) \leq \sum_{(\lambda)} |l_i| m(A_i)$$

si ha dalle (4), (3), (2), (1)

$$\sum_{(\lambda)} |l_i| m(e_i) < \sum_{(\lambda)} |l_i| m(B_i) + \varepsilon \leq \sum_{(\lambda)}' |l_i| h + 3\varepsilon < V + (b - a + 3)\varepsilon.$$

(1) Qui e nei casi analoghi le somme si intendono estese a tutti i segmenti $x \ldots x+h$ che costituiscono l'aggregato H' (o l'aggregato H ove manchi l'apice alla Σ) ed il fattore h è, di conseguenza, l'ampiezza del segmento cui il termine si riferisce, mentre i è l'indice dell'aggregato e_i cui appartiene il suo primo estremo x.

(2) Cfr. la mia prima Nota citata, 1° sem., pag. 436.

(3) Per giustificare questo passaggio occorre tener presente che si è supposto $l_{i+1} - l_i = \varepsilon$. Lo stesso deve dirsi pel passaggio analogo della prima Nota citata, ove, quantunque si sia detto solo che $l_{n+1} - l_n \leq \varepsilon$, ci si è valsi implicitamente della possibilità di fissare tal differenza precisamente $= \varepsilon$.

Si faccia ora tendere ε a 0 e λ ad ∞ e si tengano presenti le osservazioni preliminari del n. 2: si concluderà che *se la funzione $f(x)$ ha variazione totale* V, *limitata, la funzione $u(x)$ è integrabile e*

$$\int_a^b |u(x)|\, dx \leq \mathrm{V}. \tag{5}$$

5. La somma dei valori assoluti degli incrementi di $f(x)$ negli intervalli $c_i \dots \mathrm{C}_i$ è

$$< \theta + \frac{\theta}{2} + \frac{\theta}{4} + \cdots = 2\theta;$$

si ha quindi

$$\textstyle\sum_i' l_i h - (b-a)\varepsilon - 2\theta < f(b) - f(a) < \sum_i' l_i h + (b-a)\varepsilon + 2\theta. \tag{6}$$

Si può inoltre supporre scelto ε abbastanza piccolo perchè la somma dei valori assoluti degli incrementi di $f(x)$ in ogni catena di segmenti di lunghezza $\leq \varepsilon$ differisca dalla variazione totale V di $f(x)$ per meno di θ, ovvero, qualora $f(x)$ sia a variazione illimitata, superi un numero positivo N arbitrariamente assegnato. Si ha allora

$$\mathrm{V} - \theta < \textstyle\sum_i' |l_i|\, h + (b-a)\varepsilon + 2\theta \quad \text{se } f(x) \text{ ha variazione totale V} \tag{7}$$

$$\mathrm{N} < \textstyle\sum_i' |l_i|\, h + (b-a)\varepsilon + 2\theta \quad \text{se } f(x) \text{ ha variazione totale illimitata.} \tag{7'}$$

Si chiamino n_1 e n_2 i due valori estremi di i cui corrispondono termini delle $\sum'$: si ha

$$\sum_{n_1}^{n_2} l_i | m(e_i) \geq \sum_{n_1}^{n_2} |l_i| m(\mathrm{A}_i) - \sum_{n_1}^{n_2} |l_i| \eta_i > \sum_{n_1}^{n_2} |l_i| m(\mathrm{A}_i) - \varepsilon$$

$$\sum_{n_1}^{n_2} |l_i| m(\mathrm{A}_i) \geq \sum_{n_1}^{n_2} |l_i| h \geq \textstyle\sum' |l_i| h.$$

Da queste disuguaglianze e dalle (7) e (7′) risulta rispettivamente nei due casi

$$\sum_{n_1}^{n_2} |l_i| m(e_i) > \mathrm{V} - 3\theta - (b-a+1)\varepsilon \tag{8}$$

$$\sum_{n_1}^{n_2} |l_i\ m(e_i) > \mathrm{N} - 2\theta - (b-a+1)\varepsilon. \tag{8'}$$

Facendo tendere ε e θ a 0, si conclude (n. 2) che *se $f(x)$ è a variazione illimitata le funzioni $|u(x)|$ e $u(x)$ non sono integrabili, se invece $f(x)$ ha variazione totale* V, la (8) colla (5) dà precisamente

$$\int_a^b |u(x)|\, dx = \mathrm{V}. \tag{9}$$

6. Si ha pure

$$\Big|\sum_{(\lambda)} l_i\, m(e_i) - \sum_{(\lambda)} l_i\, m(A_i)\Big| = \Big|\sum_{(\lambda)} l_i\, \eta_i\Big| \leq \sum_{(\lambda)} |l_i|\, \eta_i \leq \varepsilon$$

$$\Big|\sum_{(\lambda)} l_i\, m(A_i) - \sum_{(\lambda)} l_i\, h\Big| = \Big|\sum_{(\lambda)} l_i\,[m(A_i) - m(B_i)]\Big| \leq$$

$$\leq \sum_{(\lambda)} |l_i|\, m(A_i) - \sum_{(\lambda)} |l_i|\, m(B_i)$$

$$\Big|\sum{}' l_i h - \sum_{(\lambda)}{}' l_i h\Big| \leq \sum_{|l_i|>\lambda}{}' (|l_i| - \lambda)\, h \leq \sum_{|l_i|>\lambda} (|l_i| - \lambda)\, h \leq \sum_{|l_i|>\lambda} (|l_i| - \lambda)\, m(A_i) =$$

$$= \sum |l_i|\, m(A_i) - \sum_{(\lambda)} |l_i|\, m(A_i) \leq \sum |l_i|\, m(e_i) - \sum_{(\lambda)} |l_i|\, m(e_i) + \sum |l_i|\, \eta_i;$$

ed a causa della integrabilità già dimostrata di $|u(x)|$, si può supporre scelto λ abbastanza elevato perchè

$$\sum |l_i|\, m(e_i) - \sum_{(\lambda)} |l_i|\, m(e_i) < \varepsilon;$$

allora

$$\Big|\sum{}' l_i h - \sum_{(\lambda)}{}' l_i h\Big| \leq 2\varepsilon.$$

Infine

$$\Big|\sum_{(\lambda)} l_i h - \sum_{(\lambda)}{}' l_i h\Big| \leq \lambda\, \frac{2\varepsilon}{\lambda} = 2\varepsilon.$$

Raccogliendo da tutte queste disuguaglianze, tenendo ancora presente la (4), si ha

$$\Big|\sum_{(\lambda)} l_i\, m(e_i) - \sum{}' l_i h\Big| < 6\varepsilon,$$

e così, per la (6),

$$\sum_{(\lambda)} l_i\, m(e_i) - (b - a + 6)\,\varepsilon - 2\theta < f(b) - f(a) < \tag{10}$$

$$< \sum_{(\lambda)} l_i\, m(e_i) + (b - a + 6)\,\varepsilon + 2\theta;$$

facendo tendere ε e θ a 0, λ ad ∞, si ottiene (n. 2):

$$\int_a^b u(x)\, dx = f(b) - f(a). \tag{11}$$

7. Si è supposto la $u(x)$ ovunque finita nell'intervallo $a \dots b$. Come la proposizione si estenda immediatamente al caso in cui $u(x) = \infty$ solo in un aggregato riducibile di punti, è evidente. Per vero un tale aggregato si potrà racchiudere, come già l'aggregato $\mathfrak{A}$ del n. 3, in un numero finito di segmenti, la cui lunghezza totale ε sia piccola a piacere, e sia pur piccola a piacere la somma ω delle oscillazioni di $f(x)$ in essi. Nei segmenti complementari $u(x)$ è finita e si possono quindi applicare le precedenti conclu-

sioni. Si avrà allora per una parte che la somma degli incrementi e la somma delle variazioni totali di $f(x)$ in questi segmenti complementari differiscono per meno di ω dall'incremento e dalla variazione totale di $f(x)$ in $a \dots b$; per altra parte che le $\sum_{(\lambda)} {}_i\, l_i\, m(e_i)$, $\sum_{(\lambda)} {}_i |l_i|\, m(e_i)$ estese all'intervallo $a \dots b$ differiscono dalle somme medesime estese a questi soli segmenti per meno di $\lambda\tau$. L'una e l'altra differenza potendosi rendere arbitrariamente piccola, si avrà al limite la proposizione in questione.

8. Confrontando questa proposizione con quella del n. 2 della mia prima Nota citata si vede come quella sia compresa in questa come caso particolare; ma quel che più importa di rilevare è che, malgrado la maggior lunghezza apparente della presente dimostrazione, essa deve considerarsi come più semplice di quella. Inquantochè non si può nascondere che l'operazione di somma estesa ad una catena transfinita (numerabile, però) di elementi che là fu adoperata seguendo l'esempio del sig. Lebesgue, comunque elegante e suggestiva, è pur sempre operazione delicatissima, onde l'averla evitata mi pare un progresso metodologico.

Ed appunto al diverso apprezzamento intorno alle attenzioni che occorrono per applicar con rigore simile ragionamento si riduce forse una opposizione di giudizi che riguardo alla proposizione in discorso s'è palesata fra me ed il sig. Lebesgue. Onde non parrà inopportuno alla precisa analisi di questi concetti fondamentali se — lungi da me ogni intenzione polemica — appoggerò qui, con convenienti argomenti, le mie vedute [1].

Occorre ch'io mi riferisca alla pag. 6 dell'ultima Nota del Lebesgue ora ricordata. Egli dice:

« Pour le cas général » (è il caso qui considerato in cui la funzione derivata sia finita, ma non limitata) « portons notre attention sur les K

[1] Mi si permetta di ripetere qui che, qualche obbiezione ch'io possa aver mossa e possa muovere ancora a qualche particolar ragionamento del sig. Lebesgue, non ha diminuito mai l'alta stima e l'interesse con cui io riguardo l'estensione ch'egli ha portato al concetto d'integrale e le importanti applicazioni che ne ha saputo trarre. Nella mia prima Nota più volta citata esponevo qualche dubbio sulle dimostrazioni date dal Lebesgue di due proposizioni: la più importante, quella di cui si tratta qui; l'altra che afferma che *i numeri derivati di una funzione continua costituiscono una funzione di* 2^a *classe del Baire*. Il sig. Lebesgue rispose alle mie osservazioni colla Nota già ricordata *Sur les fonctions dérivées* (Questi Rendiconti, vol. XV, 2° sem., pag. 3): dopo le spiegazioni del sig. Lebesgue debbo riconoscere che, con poche parole, riusciva dimostrata completamente, dal suo punto di vista, questa seconda proposizione. Nell'occasione rileverò però che, la dimostrazione da me proposta porta ad un risultato assai più generale: *Se* $g(x, h)$ *è una funzione di* x *e di* h, *continua rispetto ad* x *per ogni valore di* $h \neq 0$, *gli inviluppi di indeterminazione di* $g(x, h)$ *per* $h = 0$ (cioè le funzioni costituite dai limiti superiori o dai limiti inferiori, dei valori di $g(x, h)$ per ogni x fisso e per h tendente a 0) *sono funzioni della* 2^a *classe del Baire*. Riguardo all'altra proposizione il Lebesgue medesimo riconosce in parte l'esattezza delle mie osservazioni: in parte egli le rifiuta, ma nelle sue giustificazioni io non posso convenire.

« premiers termes de la suite $e_{n_1}\, e_{n_2} \dots$ [1]: $\sum'$ désignera une somme étendue « aux quantités correspondantes; on a

$$\text{(I)} \qquad \sum' |l_n|\, m(A_n) - \sum' |l_n|\, m(B_n) \leq \sum' s_n |l_n|$$

« et l'on peut supposer cette dernière quantité plus petite que ε, alors on a

$$\text{(II)} \qquad \sum' |l_n|\, m(e_n) - \varepsilon \leq \sum' |l_n|\, m(A_n) - \varepsilon \leq \sum' |l_n|\, m(B_n)$$
$$\leq \sum |l_n|\, m(B_n) \leq \sum |l_n|\, m(A_n) \leq \sum |l_n|\, m(e_n) + \varepsilon;$$

« et puisque K et ε sont quelconques, l'énoncé susmentionné est établi dans « tous les cas ».

La conclusione mi pare affrettata: si faccia pur crescere indefinitamente il K e tendere a 0 l' ε. La disuguaglianza (II) dice soltanto che: *se col tendere di* K *ad* ∞ *e di* ε *a* 0 *una delle somme* $\sum |l_n|\, m(B_n)$, $\sum |l_n|\, m(A_n)$ [2] *non cresce illimitatamente, la funzione* $|u(x)|$ *è integrabile e entrambe quelle somme hanno un limite unico e determinato: l'integrale di* $|u(x)|$. Non è questa la proposizione cui il Lebesgue voleva giungere: la funzione $f(x)$ non ha in essa veruna parte. Occorrerebbe perciò che si potesse affermare in quali condizioni rispetto al comportamento della $f(x)$ si verifichi l'esistenza di tal limite; e questo pare intenda di dirci il Lebesgue alcune linee sopra il passo citato: « Cette valeur approchée » della variazione totale di $f(x)$ « est comprise entre v_1 et $v_1 + \varepsilon(b-a)$ où $v_1 = \sum |l_p|\, m(B_p)$ ». È esatta questa affermazione? Si confronti colla definizione della variazione totale d'una funzione data dal Lebesgue medesimo [3]:

« Partageons $a \dots b$ à l'aide des points $a_0 = a \leq a_1 \leq a_2 \dots \leq a_n = b$; « la somme

$$v = |f(a_1) - f(a_0)| + |f(a_2) - f(a_1)| + \cdots + |f(a_n) - f(a_{n-1})|$$

« est ce qu'on appelle la variation de $f(x)$ pour le système de points

[1] Il significato dei simboli usati dal Lebesgue è molto affine a quello dei simboli analoghi nelle pagine precedenti. Cionondimeno lo indicherò qui brevemente: e_{nj} sono gli aggregati e_i del testo, ordinati in un ordine determinato, che potrebbe essere per es. l'ordine crescente degli $|i|$. a_{nj} essendo allora dei numeri per la cui esatta definizione rimando alla Nota o alle *Leçons* del Lebesgue, ma che il lettore può senza inconvenienti, interpretare nei nostri η_i, è $s_n = \sum_{1 \cdots n} {}_j\, a_{nj}$: A_n e B_n hanno significato del tutto analogo a quello del testo.

[2] Si noti di passaggio il significato tutto particolare di questi limiti: *Fissato* arbitrariamente un numero K si può disporre delle a_{nj} in modo che le s_n che compaiono in $\sum'$ siano numeri positivi crescenti con n, arbitrari e tali quindi che $\sum' s_n |l_n|$ sia arbitrariamente piccolo, per es. $< \varepsilon$. Ma se poi si fa variare anche uno solo di questi numeri K od ε, dovranno variare le a_{nj} e quindi i segmenti che compongono gli aggregati A_n, B_n; le somme successive di cui così si cerca il limite non sono quindi le successive approssimazioni di un'unica serie ben determinata.

[3] *Leçons*, pag. 49-50.

« $a_0 \dots a_n$ »; « la variation totale de f est la limite supérieure de l'ensemble « des nombres v ». Ed in questa definizione è sottinteso che *i punti di divisione $a_0\, a_1 \dots a_n$ debbono essere in numero finito*; chè, se anche tal condizione non è esplicitamente affermata, scomparirà ogni dubbio ove si esamini la dimostrazione della proposizione fondamentale (e fondamentale appunto nella presente argomentazione del Lebesgue): « La variation d'une fonction « continue, relative à une division quelconque, tend uniformément vers la « variation totale de cette fonction quand le maximum λ de la longueur des « intervalles employés tend vers zéro » (¹): si mostra in essa l'ufficio capitale della limitazione del numero n (²).

9. Però, poichè non basta porre in dubbio una dimostrazione perchè cada la proposizione relativa, non sarà privo d'interesse il mostrare sopra un esempio come *la condizione che n sia finito sia realmente essenziale nella definizione sopra ricordata della variazione totale* — almeno per quanto riguarda l'attuale sua applicazione.

Si consideri una funzione costante a tratti di Harnack (³), funzione continua, crescente nell'intervallo $a \dots b$ fra due valori qualunque, per es. $0 \dots 1$, costante a tratti e per cui l'aggregato dei segmenti d'invariabilità ha per misura la misura totale dell'intervallo: $b - a$. L'aggregato dei punti di variabilità della funzione è perfetto, non denso, di misura nulla, e si ottiene per chiusura dell'aggregato degli estremi dei segmenti di invariabilità. Fissato arbitrariamente un numero λ, si considerino tutti i segmenti di invariabilità di lunghezza $> 2\lambda$ e a partire dagli estremi di ciascuno di essi, verso l'interno del segmento si porti un segmento di lunghezza λ; nell'interno di quei segmenti restano così determinati segmenti minori che si divideranno arbitrariamente in segmenti di lunghezza $\leq \lambda$ mediante punti convenientemente intercalati. Si considerino quindi i segmenti d'invariabilità di lunghezza $> \lambda$, non esclusi quelli considerati or ora e verso il loro interno, a partire dagli estremi, si portino segmenti di lunghezza $\frac{\lambda}{2}$; si considerino poi i segmenti di lunghezza $> \frac{\lambda}{2}$ e si portino, allo stesso modo, in essi segmenti di lunghezza $\frac{\lambda}{4}$ e così via.

Si vengono così a segnare nell'intervallo $a \dots b$ una infinità di punti che, nell'ordine in cui si succedono in $a \dots b$ determinano un sistema di intervalli, tutti contenuti nei segmenti di invariabilità della funzione, e

(¹) *Leçons*, pp. 52-53.

(²) V. particolarmente pag. 53, linee 8 e seg.

(³) Harnack, Math. Ann. 24; Schoenflies, Bericht ü. die Mengenlehre, pp. 166 e seg. Sopra queste funzioni avremo ancora occasione di tornare con maggiori particolari in una Nota successiva.

completamente assimilabile alla catena dei segmenti $x \dots x + h$ con cui si è da noi e dal Lebesgue ricoperto precedentemente l'intervallo $a \dots b$ (« C'est-« à-dire une suite d'intervalles n'empiétant pas les uns sur les autres et « tels que chacun d'eux ait pour origine l'extremité du précédent ou la li-« mite des extrémités des précédents » [1]). Ciononondimeno la variazione v relativa a questa divisione dell'intervallo $a \dots b$ in intervalli parziali è 0, comunque piccolo si prenda λ, mentre la variazione totale della funzione è finita (ed uguale all'incremento $f(b) - f(a)$).

La differenza essenziale fra la presente catena d'intervalli e quella considerata nelle pagine precedenti è precisamente questa: che là l'aggregato dei punti di condensazione degli intervalli che la compongono è riduttibile: qui no. Ne consegue che questo aggregato di punti di condensazione ha, nel 1° caso, misura nulla, *nel senso di Jordan*, tanto esso quanto l'aggregato dei valori corrispondenti della funzione; onde un valore approssimato quanto si vuole alla variazione *calcolata mediante la data catena infinita* si può ottenere mediante una catena finita di segmenti di lunghezza arbitrariamente piccola: ciò non avviene nel 2° caso. E mentre questo fatto ha parte principale nella dimostrazione nostra, esso scomparisce in quella proposta dal Lebesgue [2].

10. Dalla proposizione dimostrata in questa Nota possono evidentemente dedursi corollari analoghi a quelli del n. 4 della terza mia Nota precedente [3]; si avrà per es. che *se una funzione continua ha* UNA *funzione derivata finita ovunque meno che in un aggregato riduttibile, ed integrabile, ha derivata unica in ogni punto fatta al più eccezione per quelli di un aggregato di misura nulla, ed assume in ogni aggregato di punti di misura nulla un aggregato di valori di misura nulla.*

(1) Lebesgue, *Sur les fonctions dérivées*, questi Rendiconti, vol. XV, 2° sem., pag. 6.

(2) Le precedenti osservazioni, ed il desiderio di evitare ogni apparenza polemica, credo mi dispensino dal fare altri rilievi intorno alla parte residua (pag. 7) della Nota del sig. Lebesgue. Si applica in essa la proposizione ch'era contestata, quindi solo la completa dimostrazione di questa può giustificarla: nè ciò basta ancora qui, a causa di qualche affermazione forse un po' arbitraria: così l'applicazione della proposizione in discorso a derivate che divengono infinite, e così ancora l'affermazione che si può supporre la serie dei valori della derivata infinita in un senso solo.

(3) Questi Rendiconti, 1° sem., pag. 681.

Geodesia. — *Sull'espressione generale della gravità all'esterno di un pianeta, del quale una superficie esteriore di equilibrio sia un ellissoide.* Nota di ADOLFO VITERBI [1], presentata dal Corrispondente P. PIZZETTI.

3. Ora, per compiere la ricerca iniziata nella Nota precedente, dobbiamo. in primo luogo, calcolare l'espressione dell'intensità della gravità all'esterno di E; il che però ci limiteremo a fare solo per i punti di questa superficie.

È bensì vero che dalla (IV°) sarebbe facile dedurre, con semplici derivazioni, l'espressione della gravità relativa al pianeta in esame lungo una direzione qualsivoglia, e ciò per ogni punto esterno alla massa potenziante.

Se non che a noi interessa precipuamente soltanto la conoscenza dell'intensità della gravità, in punti dell'ellissoide E; cioè, ove in particolare si considerasse il Geoide, supposto coincidente con un ellissoide, la conoscenza dell'intensità della gravità, ridotta al Geoide stesso. È per questo che, come si è detto, ci restringeremo a calcolare, in base alla (IV°), l'espressione di questa intensità, ridotta a punti dell'ellissoide E. Ciò facciamo anche per evitare un inutile spreco di spazio. Diremo g, in base alla notazione universalmente in uso, la funzione cercata.

Ora, per il calcolo da eseguirsi, torna molto opportuno servirsi delle coordinate ellittiche. Ricorderemo pertanto che, dette μ, ν le altre due radici della (4), si hanno fra le coordinate ellittiche λ, μ, ν e le considerate coordinate cartesiane, ortogonali dei punti dello spazio, le note relazioni:

$$x^2 = \frac{(\lambda + a^2)(\mu + a^2)(\nu + a^2)}{(a^2 - b^2)(a^2 - c^2)} \tag{14}$$

con le altre due analoghe che si ottengono da questa per y, z, scambiando successivamente a con b e con c.

Dicasi quindi dn l'elemento di normale ad uno qualunque degli ellissoidi omofocali a E, corrispondente a un dato valore $\overline{\lambda}$, fra quelli che è suscettibile di assumere il parametro λ, in un punto P qualsivoglia della superficie stessa. Di questo siano μ, ν le altre due coordinate ellittiche. Allora il valore del quoziente differenziale: $\frac{du}{dn}$ in P sarà dato, quando, come

[1] V. Nota precedente a pag. 276.

devesi fare ora, si consideri la normale *esterna* alla superficie, dalla relazione pure ben nota:

$$\frac{du}{dn} = -\frac{1}{\sqrt{(\lambda-\mu)(\lambda-\nu)}}.$$

In un punto qualunque di E si avrà, poichè allora $\lambda = 0$:

$$\frac{du}{dn} = -\frac{1}{\sqrt{\mu\nu}}.$$

Ora, lungo le traiettorie ortogonali agli ellissoidi omofocali a E varia delle tre coordinate ellittiche soltanto λ (ossia u) (1). Avremo perciò in ogni punto di E:

$$g = \frac{\partial W}{\partial n} = \frac{\partial W}{\partial u}\frac{du}{dn} = -\frac{\partial W}{\partial u}\frac{1}{\sqrt{\mu\nu}}.$$

Per semplicità riterremo, senz'altro sottinteso che ogniqualvolta si parlerà di intensità g della gravità per la màssa planetaria in parola, ossia di derivata di W *lungo la normale* ad una delle superficie di livello: $W = \text{cost}$ ci si riferisca sempre all'intensità della gravità corrispondente a punti di E, vale a dire alla derivata di W lungo la normale alla superficie E in uno de' suoi punti. Ciò premesso osserviamo che in virtù delle (15), (15') potremo porre (poichè al valore: $u = 0$ corrisponde per λ il valore: ∞):

$$U^{(0)} = 2u$$

e in pari tempo:

$$U^{(2)}_x = 2\int_0^u\left(1 - \frac{3x^2}{p\bar{u}-e_a} - \frac{y^2}{p\bar{u}-e_b} - \frac{z^2}{p\bar{u}-e_c}\right)\frac{d\bar{u}}{p\bar{u}-e_a},$$

$$U^{(2)}_{xy} = -4\,xy\int_0^u \frac{d\bar{u}}{(p\bar{u}-e_a)\,p\bar{u}-e_b)}$$

con le altre relazioni analoghe che si ottengono permutando circolarmente fra di loro x, y, z e in pari tempo a, b, c e quindi e_a, e_b, e_c, (u designi in queste formule il valore di questo parametro che compete al punto *potenziato*).

Inoltre, posto brevemente:

$$n_x = \frac{\partial x}{\partial n}, \quad n_y = \frac{\partial y}{\partial n}, \quad n_z = \frac{\partial z}{\partial n},$$

(1) Infatti detti ellissoidi possono definirsi come le superficie: $\lambda = \text{cost}$.

avremo dalle (14) (in punti di E):

$$(17)\qquad \left\{\begin{aligned} xn_x &= -\frac{p'u_0\,(\mu+a^2)\,(\nu+a^2)}{2\,(a^2-b^2)\,(a^2-c^2)\sqrt{\mu\nu}}\,,\\ yn_y &= -\frac{p'u_0\,(\mu+b^2)\,(\nu+b^2)}{2\,(b^2-a^2)\,(b^2-c^2)\sqrt{\mu\nu}}\,,\\ zn_z &= -\frac{p'u_0\,(\mu+c^2)\,(\nu+c^2)}{2\,(c^2-a^2)\,(c^2-b^2)\sqrt{\mu\nu}}\,, \end{aligned}\right.$$

ove con u_0 si sia designato il valore di u, radice dell'equazione (¹):

$$pu = \frac{a^2+b^2+c^2}{3}$$

e z_0 designi il valore di z, relativo a punti di E, offerto cioè dalla (8).

Avremo allora evidentemente in punti di E (poichè in essi: $pu - e_a = a^2$ ecc. ecc.):

$$(18)\qquad \left\{\begin{aligned} \frac{\partial U_x^{(2)}}{\partial n} &= \frac{2\,p'u_0}{\sqrt{\mu\nu}}\left\{\frac{3\,(\mu+a^2)\,(\nu+a^2)}{(a^2-b^2)\,(a^2-c^2)}\,A_1+\frac{(\mu+b^2)\,(\nu+b^2)}{(b^2-a^2)\,(b^2-c^2)}\,C_2+\right.\\ &\qquad\left.+\frac{(\mu+c^2)\,(\nu+c^2)}{(c^2-a^2)\,(c^2-b^2)}\,B_2\right\}+\frac{2x^2}{a^4}\,\frac{1}{\sqrt{\mu\nu}}\\ \frac{\partial U_{xy}^{(2)}}{\partial n} &= \frac{2p'u_0}{\sqrt{\mu\nu}}\left\{\frac{(\mu+a^2)\,(\nu+a^2)}{x\,(a^2-b^2)\,(a^2-c^2)}\,y+\frac{(\mu+b^2)\,(\nu+b^2)}{y\,(b^2-a^2)\,(b^2-c^2)}\,x\right\}C_2+\\ &\qquad+\frac{4\,xy}{a^2b^2\sqrt{\mu\nu}}\,, \end{aligned}\right.$$

con le altre relazioni analoghe per le rimanenti funzioni armoniche, ellissoidali da considerarsi. Si noti pure che evidentemente l'espressione di: $\dfrac{\partial U^{(0)}}{\partial n}$ si ricava subito dalla (14). È poi superfluo, perchè trattasi di cosa chiara per sè stessa, accennare come le formule considerate vadano adattate ai casi speciali, in cui una delle $x\,,y\,,z$ o due di esse assumano il valore zero.

Le relazioni stabilite ora, ne permettono di costruire senz'altro l'espressione dell'intensità della gravità per punti di E.

Quando si vogliano porre, in essa, in evidenza gli angoli $\psi\,,\vartheta\,$, che individuano la direzione dell'asse di rotazione, potremo infatti dedurre g

(¹) Ben inteso l'equazione in parola definisce il valore di u, a meno di somme di multipli dei periodi relativi alle funzioni ellittiche considerate. Ciò era quasi superfluo far notare.

dalla relazione seguente, che si ricava come immediata conseguenza dalla (IV°), associata alle (11), (11'), (12), (13):

$$
\begin{aligned}
(\mathrm{V}) \qquad g = g_1 &+ \cos^2\vartheta \operatorname{sen}^2\psi \left(m_1 \frac{\partial U_x^{(2)}}{\partial n} + m_2 \frac{\partial U_y^{(2)}}{\partial n} - x n_x \omega^2 \right) + \\
&+ \operatorname{sen}^2\vartheta \operatorname{sen}^2\psi \left(n_1 \frac{\partial U_x^{(2}}{\partial n} + n_2 \frac{\partial U_y^{(2)}}{\partial n} - y n_y \omega^2 \right) + \\
&+ \operatorname{sen}^2\psi \left(p_1 \frac{\partial U_x^{(2)}}{\partial n} + p_2 \frac{\partial U_y^{(2)}}{\partial u} + z_0 n_z \omega^2 \right) - \\
&- \omega^2 \operatorname{sen}^2\psi \operatorname{sen}\vartheta \cos\vartheta \left(\frac{1}{2C_2} \frac{\partial U_{xy}^{(2)}}{\partial n} + x n_x + y n_y \right) + \\
&+ \omega^2 \cos\vartheta \operatorname{sen}\psi \cos\psi \left(\frac{1}{2B_2} \frac{\partial U_{zx}^{(2)}}{\partial n} + x n_z + z_0 n_x \right) + \\
&+ \omega^2 \operatorname{sen}\vartheta \operatorname{sen}\psi \cos\psi \left(\frac{1}{2A_2} \frac{\partial U_{yz}^{(2)}}{\partial n} + y n_z + z_0 n_y \right).
\end{aligned}
$$

Qui si designò col simbolo g_1 la derivata $\frac{\partial W_1}{\partial n}$, calcolata per il punto considerato di E: vale a dire, l'intensità della gravità che si avrebbe nel punto stesso [1] quando la rotazione uniforme del pianeta avvenisse intorno all'asse z. L'espressione di g_1 si ha subito dalle formule del prof. Pizzetti. Naturalmente nella V°, a n_x, n_y, n_z, $\frac{\partial U_x^{(2)}}{\partial n}$, $\frac{\partial U_y^{(2)}}{\partial n}$ ecc., vanno sostituite le espressioni che per esse ci sono offerte dalle (17), (18) oltrechè dalle relazioni analoghe a queste ultime che si deducono in modo di per sè evidente.

La V° è appunto la relazione che pone in evidenza le variazioni che sull'intensità della gravità, relativa a punti dell'ellissoide E, sono determinate dalla considerata derivazione dell'asse di rotazione rispetto all'asse z.

4. Quando le formule stabilite si vogliano applicare al caso della Terra, ammettendo, come è lecito fare con un'approssimazione sufficiente nella presente ricerca, che il Geoide coincida con un ellissoide, le formule stesse si semplificano in primo luogo, perchè l'ellissoide da considerarsi è allora di rivoluzione (intorno all'asse z). Si dovrà cioè porre in tal caso: $a = b$, mentre sempre: $c < a$. È allora evidente in qual maniera si modifichino le funzioni armoniche ellissoidiche e le loro derivate che servono al calcolo di W e di g. Ed è pure evidente per sè e ben noto in qual modo le funzioni ellittiche che servono al calcolo effettivo di dette funzioni degenerino in funzioni trigonometriche. È pure chiaro come allora:

$$A_1 = B_1 = C_2 \quad , \quad A_2 = B_2 .$$

[1] Appunto ne interessa in particolare, determinare l'espressione della differenza: $g - g_1$.

Però, in sostanza, le $(IV^\circ), (V^\circ)$ non subiscono semplificazioni che importino *modificazioni essenziali*, quando si consideri l'ipotesi particolare caratterizzata dall'essere E un ellissoide di rivoluzione. Perciò potremo, anche parlando dell'ellissoide col quale riterremo confuso il Geoide, valerci delle (IV°), (V°), ove sia senz'altro sottinteso che dette relazioni vadano allora modificate in base all'ipotesi: $a = b$. Naturalmente designeremo per semplicità, l'accennato ellissoide col nome di « *ellissoide terrestre* », giusta una norma generalmente seguita.

Trattando dunque in particolare di quest'ellissoide possiamo affermare che:

Poichè le osservazioni (astronomiche) di latitudine, le quali da molti anni sono eseguite in apposite stazioni permettono di caratterizzare la direzione (variabile col tempo) dell'asse di rotazione terrestre rispetto all'asse minore dell'ellissoide terrestre; ove osservazioni di gravità, eseguite simultaneamente a quelle di latitudine e al pari di queste ripetute a brevissimi intervalli per lungo tempo, permettessero di rilevare le variazioni che nella gravità stessa determinano mutamenti di direzione dell'asse della rotazione diurna, si potrebbe evidentemente, applicando la $\overline{V}^\circ$, *ritrarre dalle predette misure di gravità, un controllo a quelle di latitudine.*

Anzi sarebbe ancora possibile, determinare in modo molto semplice, con sole misure di gravità, i valori di ϑ, ψ: questo indipendentemente dalle esservazioni di latitudine. Ciò renderebbe ancora più completo il reciproco controllo fra le due classi di osservazioni.

Per determinare i valori di ϑ, ψ caratterizzanti la direzione dell'asse di rotazione terrestre in una data epoca, converrebbe evidentemente considerare le equazioni del tipo $(\overline{V}^\circ)$ corrispondenti a numerosi punti terrestri in ciascuno dei quali si siano fatte osservazioni di gravità nell'epoca considerata (riducendo poi al livello del mare i valori ottenuti dalle misure). Detto g il valore dell'intensità della gravità così dedotto da osservazioni fatte in un dato punto, g_1 il valore calcolato per il punto stesso, nell'ipotesi: $\vartheta = \psi = 0$, si otterrà così dalla differenza:

$$\Delta g = g - g_1$$

l'ammontare della *perturbazione* della gravità (nel punto in esame), corrispondente ad uno spostamento dell'asse di rotazione, o meglio alla sua deviazione rispetto all'asse designato con z, nell'epoca in cui si fecero le osservazioni.

Dall'insieme delle equazioni del tipo $(\overline{V}^\circ)$, ottenute combinando nel modo indicato le determinazioni sperimentali fatte nei varî punti considerati, con opportuni calcoli, si dovranno poi dedurre, col metodo dei minimi quadrati, i valori più convenienti di ψ, ϑ. Naturalmente la forma stessa della $(\overline{V}^\circ)$ mostra come, quando si volesse eseguire l'accennata determinazione col

massimo rigore possibile, occorrerebbe poi applicare i ben noti metodi approssimati ai quali è mestieri ricorrere, allorchè si devono considerare *relazioni osservate* non lineari. Se non che, attesa la estrema piccolezza degli spostamenti dell'asse terrestre si possono invece, nella pratica, semplificare sin dall'inizio le relazioni della forma ($\overline{V}^\circ$) che occorre prendere in esame. Così, quando si ritengano trascurabili, in una prima approssimazione tutti i termini di ordine superiore al I° in ψ, ϑ ciascuna equazione del tipo (V°) si ridurrà ad una della forma:

$$(\overline{V}_1^\circ) \qquad \varDelta g = \omega^2 \psi \left(\frac{1}{B_2} \frac{\partial U^{(2)}_{zx}}{\partial n} - x n_z - z_0 n_x \right)$$

che è indipendente da ϑ (Si vede infatti subito come nella (V°), ϑ, che possiamo dire *deviazione dell'asse in longitudine*, non entri se non in termini di ordine non inferiore al II° rispetto allo stesso ϑ e a ψ). È poi evidente come ad equazioni del tipo (V°) si possano sostituire equazioni del tipo ($\overline{V}^\circ$) solo quando gli angoli ψ, ϑ siano tanto piccoli da potersi ritenere, senza errori apprezzabili, gli angoli stessi coincidenti con i rispettivi seni, e quindi in pari tempo: $\cos \vartheta = \cos \psi = 1$. Si dovrà poi naturalmente verificare che anche le differenze $\varDelta g$, riferite alla corrispondente unità di misura siano molto piccole.

Nell'accennato ordine di approssimazione la compensazione delle osservazioni fatte si compirebbe mercè la semplice applicazione del principio della media aritmetica.

Relativamente all'effettiva determinazione degli elementi caratterizzanti la direzione dell'asse di rotazione, in base alle equazioni ($\overline{V}^\circ$) oppure ($\overline{V}_1^\circ$) è bene osservare come essa richieda la conoscenza delle coordinate cartesiane, ortogonali che servono a individuare la posizione dei singoli punti del Geoide, ai quali si riferiscono le osservazioni. Queste coordinate si devono naturalmente dedurre da quelle geografiche determinate con osservazioni astronomiche. Il calcolo necessario al passaggio da queste coordinate a quelle richiede evidentemente, per essere eseguito, la conoscenza della direzione dell'asse di rotazione terrestre, direzione che potrà essere data soltanto da una lunga serie di osservazioni. Senza però essere costretti a ricorrere a queste, si potrà, nella pratica, fare uso del procedimento seguente:

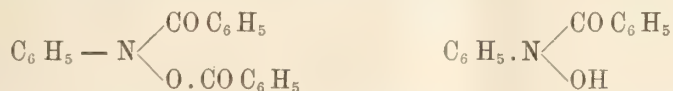
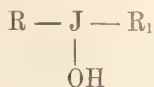
Con i valori delle coordinate geografiche, dedotti da osservazioni astronomiche, fatte nei punti che è mestieri considerare, si determineranno le coordinate cartesiane, ortogonali dei punti stessi, in base ad un'ipotesi solo grossolanamente approssimata sulla direzione dell'asse della rotazione diurna. Ad es. si supporrà questo coincidente col semiasse minore dell'ellissoide terrestre. Indi, con i valori di x, y, z_0 così calcolati e con i risultati di osservazioni gravimetriche eseguite contemporaneamente a quelle astronomiche nei varî punti in esame, si determinerà in una prima approssimazione, appli-

cando la ($\overline{V^\circ}$) (o la $\overline{V_1^\circ}$) la direzione dell'asse di rotazione. In base al risultato di tale calcolo si potranno dai predetti valori delle coordinate geografiche dedurre valori più approssimati dei precedenti, per le coordinate cartesiane dei punti in esame: a lor volta questi valori introdotti nelle relazioni del tipo (V°) (o ($\overline{V_1^\circ}$) permetteranno di individuare valori meglio approssimati di ϑ, ψ (o rispettivamente di ψ), e così di seguito si ripeterà tale procedimento, finchè si siano per le incognite del problema ricavati valori convenientementi esatti. È chiaro come, stante la piccolezza delle deviazioni dell'asse di rotazione terrestre dall'asse z, il procedimento indicato condurrà rapidamente allo scopo da raggiungersi.

Chimica. — *Comportamento dell'aldeide benzoica in presenza di jodilbenzolo e sotto l'azione della luce* [1]. Nota preliminare di LUIGI MASCARELLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Le ricerche di Ciamician e Silber sull'azione chimica della luce e specialmente quelle sul comportamento di un miscuglio di nitrobenzolo e aldeide benzoica [2], mi indussero a studiare l'andamento della reazione nel caso che al nitrobenzolo venisse sostituito il jodilbenzolo. E qui esprimo pubblicamente la mia gratitudine al prof. Ciamician ed al dott. Silber, i quali mi permisero di compiere l'esperienza relativa.

Come si sa, da una miscela di nitrobenzolo e aldeide benzoica esposta alla luce si ottengono parecchi prodotti; alcuni derivano più specialmente dall'aldeide stessa, quale sarebbe la resina fondente a 125-130° [3] che si mostrò essere un polimero dell'aldeide benzoica medesima, altri invece derivano dall'azione reciproca delle due sostanze reagenti; a questi appartengono i prodotti di sostituzione della fenilidrossilamina e cioè:

$$C_6H_5 - N \begin{cases} CO\,C_6H_5 \\ O.CO\,C_6H_5 \end{cases} \qquad\qquad C_6H_5.N \begin{cases} CO\,C_6H_5 \\ OH \end{cases}$$

Non nego che l'esperienza mia fosse stata intrapresa nella speranza di poter ottenere una qualche sostanza del tipo della idrossilamina sostituita, ma che però contenesse jodio in luogo dell'azoto. Mi sembrava che tale idea potesse trovare un certo appoggio nel fatto che da molto tempo sono note le basi jodiniche del tipo

$$\begin{array}{c} R - J - R_1 \\ | \\ OH \end{array}$$

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna, agosto 1906.

(2) Rend. Acc. Lincei, 1905, I, 265.

(3) Gazz. Ch. It. *34*, II (1904).

dove R e R_1 indicano due radicali aromatici, basi scoperte da V. Meyer e Hartmann [1] e studiate ulteriormente da Willgerodt.

Finora non potei isolare alcuna sostanza di questo tipo, però non ritengo si debba escludere completamente la formazione di qualche composto contenente aggruppamenti simili.

Prescindendo dalla reazione principale, che è una semplice reazione di ossidazione, dovuta alla proprietà ossidante del jodilbenzolo e che è rappresentabile coll'equazione:

$$\underset{\text{aldeide benzoica}}{2\,C_6H_5CHO} + \underset{\text{jodilbenzolo}}{C_6H_5JO_2} = \underset{\text{acido benzoico}}{2\,C_6H_5COOH} + \underset{\text{jodobenzolo}}{C_6H_5J}$$

si osserva che il jodilbenzolo non solo non disturba la polimerizzazione dell'aldeide, poichè fra i prodotti della reazione si riscontra una grande quantità di resina identica a quella ottenuta da Ciamician e Silber (l. c.), ma anzi favorisce tali polimerizzazioni, tanto che potei isolare un nuovo isomero e precisamente un *trimero dell'aldeide benzoica*:

$$(C_7H_6O)_3$$

sostanza bianca, assai stabile, difficilmente solubile nei soliti solventi, ma che si può avere cristallina dall'acido acetico glaciale, nel qual caso fonde a 250°.

Se le proprietà polimerizzanti siano da attribuirsi al jodilbenzolo (che si forma nella ossidazione dell'aldeide ad acido) o meglio a tracce di jodio che si rendono libere durante la reazione (poichè è noto che la presenza di jodio favorisce le polimerizzazioni), son cose queste che esperienze ulteriori dovranno mettere in chiaro. Ad ogni modo la formazione di questo nuovo polimero è assai interessante, perchè mostra che la tendenza a dare sostanze polimere non è limitata ai soli primi termini delle aldeidi grasse.

Inoltre fra i composti isolati si trova anche lo *stilbene*, la qual cosa farebbe ritenere completamente distinto l'andamento della reazione nel caso del jodilbenzolo da quello del nitrobenzolo. Le ipotesi che si possono avanzare per chiarire la formazione di stilbene sono essenzialmente due. Anzitutto si può ammettere che sia dovuta ad un semplice processo di riduzione dell'aldeide, processo che si può esprimere con l'equazione complessiva:

$$\underset{\text{aldeide benzoica}}{\begin{matrix} C_6H_5.CHO \\ C_6H_5.CHO \end{matrix} + \begin{matrix} C_6H_5.CHO \\ C_6H_5.CHO \end{matrix}} = \underset{\text{stilbene}}{\begin{matrix} C_6H_5.CH \\ \parallel \\ C_6H_5.CH \end{matrix}} + \underset{\text{acido benzoico}}{2\,C_6H_5COOH}$$

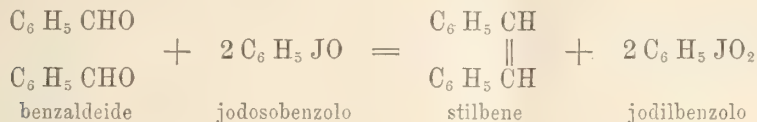
In questa reazione deve intervenire l'azione catalizzatrice del jodilbenzolo. E qui non è difficile dare una spiegazione. Difatti se si ammette che

[1] Ber. d. deutsch Chem. Gesell. *27*, 426 (1894).

il jodilbenzolo ossidando passi dapprima a jodosobenzolo, secondo l'equazione:

$$\underset{\text{benzaldeide}}{C_6H_5CHO} + \underset{\text{jodilbenzolo}}{C_6H_5JO_2} = \underset{\text{acido benzoico}}{C_6H_5COOH} + \underset{\text{jodosobenzolo}}{C_6H_5JO}$$

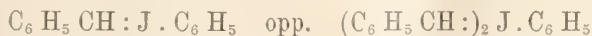
si può anche immaginare che in un secondo tempo il jodosobenzolo agisca da riducente sull'eccesso di aldeide:

$$\underset{\text{benzaldeide}}{\begin{matrix} C_6H_5CHO \\ C_6H_5CHO \end{matrix}} + \underset{\text{jodosobenzolo}}{2\,C_6H_5JO} = \underset{\text{stilbene}}{\begin{matrix} C_6H_5CH \\ \| \\ C_6H_5CH \end{matrix}} + \underset{\text{jodilbenzolo}}{2\,C_6H_5JO_2}$$

E per vero, che il jodosobenzolo abbia anche proprietà riducenti è manifesto dal fatto che per semplice ebollizione con acqua si ossida autoriducendosi [1]:

$$2\,C_6H_5JO = C_6H_5JO_2 + C_6H_5J$$

D'altra parte è noto che lo stilbene si ha per sottrazione di ossigeno alla aldeide benzoica: così Williams [2] lo preparò distillando l'aldeide sul sodio metallico; Barbaglia e Marquardt [3] lo ebbero scaldando l'aldeide con fiori di zolfo.

Tuttavia questa interpretazione non ne esclude un'altra, la quale troverebbe appoggio nel fatto che pare, che lo stilbene in parte almeno si formi nella distillazione di un prodotto oleoso più complicato, che non potè ancora essere ottenuto puro. La piccola quantità di sostanza avuta non mi permise di stabilire esattamente questo punto. Ad ogni modo la presenza di jodio nell'olio (che bolle press'a poco alla temperatura dello stilbene da cui quindi è difficile a separarsi) è un buon indizio per supporre che una parte di esso possa essere costituito da un composto del tipo:

$$C_6H_5CH:J.C_6H_5 \quad \text{opp.} \quad (C_6H_5CH:)_2J.C_6H_5$$

il quale, come facilmente si scorge, nella distillazione darebbe subito stilbene e jodobenzolo.

Questa seconda interpretazione sembra poi anche più conforme al comportamento dello stilbene alla luce: difatti, sempre per le ricerche di Ciamician e Silber [4], si sa che lo stilbene in presenza di ossigeno ed alla luce non è stabile, ma si ossida ad aldeide benzoica e poi ad acido benzoico.

La questione non può essere risolta senza numerose altre esperienze, qui mi basta di averla accennata.

(1) Willgerodt, Ber. d. deutsch. Chem. Gesell. *25*, II, 3494 (1892) e *26*, II, 1307 (1893).

(2) Zeitschr, f. Chem. 1867, 432.

(3) Gazz. Ch. It., *21*, 202.

(4) Ber. d. deutsch. Chem. Gesell., *36*, 4266

Parte sperimentale.

Saldati in tubo di vetro furono esposti alla luce (dal $^{31}/_{7}$-1905 al $^{21}/_{5}$-1906) gr. 200 di aldeide benzoica e gr. 50 di jodilbenzolo. All'apertura del tubo non si manifestò pressione interna, il contenuto era costituito di una parte liquida giallo-brunastra e di una parte solida (cristalli quasi incolori, ben formati di acido benzoico). Trattai tutto con etere, il quale lasciò indisciolta una polvere biancastra (circa 2 gr.) che tal quale fondeva a 240-245°. Questa sostanza cristallizza dall'acido acetico glaciale e bollente in prismetti aciculari perfettamente bianchi ed allora fonde a 250°. Essa è praticamente insolubile a freddo negli ordinarî solventi, dal benzolo dove è poco solubile anche a caldo si riottiene in minutissimi prismetti. La composizione centesimale ricavata dalla analisi elementare corrisponde a quella dell'aldeide benzoica.

Infatti:

gr. 0.1370 di sost. seccata a 110° diedero 0.3984 gr. CO_2 ; 0.0707 gr. H_2O

in 100 parti:

°/o	Trovato	Calcolato per C_7H_6O
C	79.31	79.24
H	5.77	5.66

Il peso molecolare determinato per via ebullioscopica in bromuro d'etilene diede: 304 e 278 $[(C_7H_6O)_3 = 318]$.

Si tratta quindi di un trimero dell'aldeide benzoica.

La parte sciolta dall'etere venne, dopo aver scacciato il solvente, distillata in corrente di vapor acqueo, in questo modo nel distillato passò l'eccesso di aldeide, il jodobenzolo formatosi nella reazione e piccole quantità di acido benzoico. La parte non distillata lasciò cristallizzare per raffreddamento l'acido benzoico, mentre l'olio denso brunastro che l'accompagnava solidificò in massa vischiosa. Questa massa sciolta in etere fu lavata con soluzione di carbonato sodico a fine di liberarla dall'acido benzoico; scacciato l'etere si ottenne un olio denso giallastro, che stentava a solidificare. L'etere di petrolio promuove la solidificazione della maggior parte della massa, mentre ne estrae una parte oleosa di color giallo bruno. La parte indisciolta è costituita dalla resina già descritta da Ciamician e Silber (l. c.).

L'olio estratto dall'etere di petrolio distillato nel vuoto non mostrò di avere un punto d'ebollizione costante. Le prime porzioni contenevano ancora un po' di jodobenzolo, le altre erano costituite da un olio giallo-rossastro che aveva tendenza a cristallizzare in parte. Asportata per filtrazione la parte solida venne trattato l'olio, in soluzione eterea, con carbone animale e poi ridistillato a pressione ordinaria; la parte bollente tra 280-315° è un liquido denso di color giallo oro, che stando a sè lascia separare una sostanza cri-

stallizzata bianca; la parte bollente sopra i 315° è un olio bruno che col tempo deposita cristalli.

Tutte queste frazioni vennero filtrate, si unirono tutte le porzioni cristalline che si sciolsero in etere e si lavarono con potassa diluitissima fino a reazione neutra (la soluzione eterea aveva reazione acida dovuta ad acido benzoico). Il residuo lasciato da questa soluzione eterea venne cristallizzato dall'alcool. Si ottennero per tal modo bellissimi cristalli ben sviluppati in tavole romboidali splendenti dal p. f. 123-4°. L'analisi elementare dimostrò che questa sostanza è un idrocarburo della composizione dello stilbene.

Infatti:

gr. 0.1473 di sost. diedero 0.5050 gr. CO_2 ; 0.0907 gr. H_2O

in 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{12}$
C	93.50	93.34
H	6.9	6.66

Il comportamento di questo idrocarburo verso la soluzione eterea di bromo accertò trattarsi di stilbene. Infatti si ottenne un derivato bromurato fondente a 236°, temperatura che concorda con quella assegnata da Zincke ([1]) al composto $C_6H_5CHBr . CHBrC_6H_5$ da lui preparato per azione a 0° del bromo su soluzione eterea di stilbene.

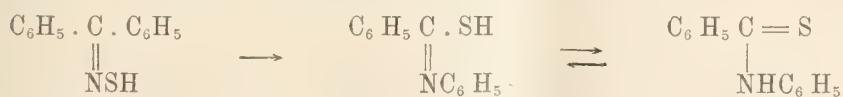
La parte oleosa da cui venne separato lo stilbene sottoposta a nuova distillazione diede altro stilbene; ciò fa supporre che questo idrocarburo possa provenire dalla decomposizione della parte oleosa. Purtroppo l'esigua quantità di prodotto non mi permise di accertare questo punto e tanto meno di stabilire la composizione dell'olio.

Chimica. — *Sulla formazione e sul contegno della tiobenzanilide.* Nota di R. Ciusa, presentata dal Socio G. Ciamician.

Allo scopo di preparare la tiobenzofenonossima ho fatto agire il pentasolfuro di fosforo sulla benzofenonossima.

$$\underset{\Vert\atop NOH}{C_6H_5 . C . C_6H_5} \longrightarrow \underset{\Vert\atop NSH}{C_6H_5 . C . C_6H_5}$$

La reazione va molto probabilmente nel senso indicato; ma la tioossima formatasi si trasforma nella tiobenzanilide ([2]).

$$\underset{\Vert\atop NSH}{C_6H_5 . C . C_6H_5} \longrightarrow \underset{\Vert\atop NC_6H_5}{C_6H_5C . SH} \rightleftharpoons \underset{\vert\atop NHC_6H_5}{C_6H_5C = S}$$

([1]) Liebigs Ann , *198*, 127.

([2]) La geniale interpretazione della trasposizione di Bechmann data ultimamente da O. Wallach (A. *346*, 273) trova nel passaggio dalla tiobenzofenonossima nella tiobenzanilide una nuova conferma.

La tiobenzanilide fu preparata e descritta diverse volte (¹) con punti di fusione sempre differenti. La causa di ciò sta nel fatto che questa sostanza non si potè ancora ottenere assolutamente pura e priva di sostanze più ricche di zolfo che inevitabilmente l'accompagnano.

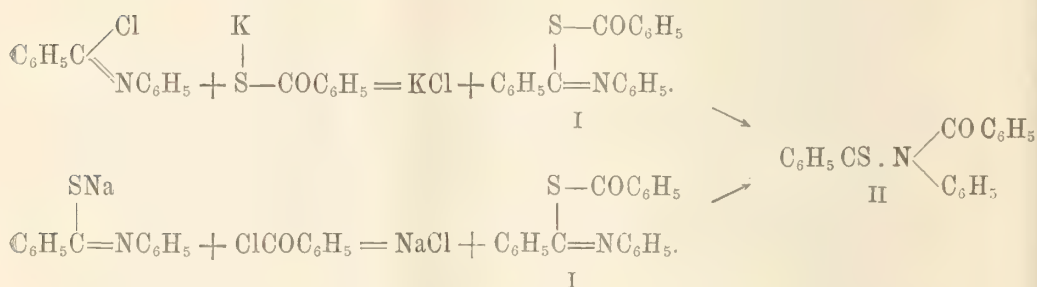
Io l'ho purificata cristallizzandola dall'alcool e dalla ligroina indi precipitandola dalla soluzione in potassa diluita, con anidride carbonica, e ricristallizzandola ancora una volta dalla ligroina. Non sono riuscito ad innalzare il punto di fusione al di là di 96°.

La tiobenzanilide dà con nitrato d'argento un sale formato da due molecole di tioanilide ed uno di nitrato d'argento: come hanno trovato Francesconi e E. Piazza, anche le ossime si comportano analogamente col nitrato d'argento [2].

Dalla tiobenzanilide si può preparare facilmente col metodo di Schotten e Baumann il corrispondente derivato benzoilico. Questo derivato fu già ottenuto da G. S. Jamieson per azione del tiobenzoato di potassio sopra la clorimide della benzanilide, come pure per azione del cloruro di benzoile sul sale sodico della tiobenzanilide [3]

$$C_6H_5C\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown NC_6H_5\end{matrix} + \begin{matrix}K \\ | \\ S{-}COC_6H_5\end{matrix} = KCl + \underset{I}{C_6H_5\overset{\overset{S-COC_6H_5}{|}}{C}=NC_6H_5}.$$

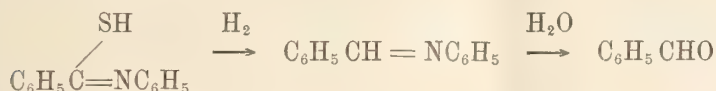
$$\overset{\overset{SNa}{|}}{C_6H_5C}=NC_6H_5 + ClCOC_6H_5 = NaCl + \underset{I}{C_6H_5\overset{\overset{S-COC_6H_5}{|}}{C}=NC_6H_5}.$$

$$\rightarrow \underset{II}{C_6H_5CS.N\begin{matrix}\diagup COC_6H_5 \\ \diagdown C_6H_5\end{matrix}}$$

Se ora questo derivato benzoilico debba considerarsi com un S-derivato benzoilico I (come si potrebbe dedurre facilmente dal modo di formazione, dalla facilità con cui si ottiene col metodo di Schotten e Baumann, e dalla sua colorazione) o come un N-derivato benzoilico II (come risulterebbe dalle ricerche di Wheeler e Johnson [4]), è una questione non ancora risolta completamente, e che merita uno studio ulteriore.

Molto interessante si presenta la riduzione della tiobenzanilide. Per azione della polvere di zinco sulla soluzione alcalina bollente della tiobenzanilide si ottiene immediatamente un olio giallognolo che dà, per ebullizione

(¹) A. *192*, 31; *259*, 301; *264*, 184. B. *10*, 2134; *11*, 503; *25*, 3525. B. *36*, 585.
(²) C. 1903 [2] 878.
(³) A. Chem. Soc. *26*, 177.
(⁴) Am. Ch. J. *30*, 24.

con acido cloridrico diluito benzaldeide. La riduzione avviene nel senso indicato dalle formule seguenti:

$$C_6H_5C(SH){=}NC_6H_5 \xrightarrow{H_2} C_6H_5CH = NC_6H_5 \xrightarrow{H_2O} C_6H_5CHO$$

Data la facilità colla quale si possono ottenere le tioanilidi, questa reazione ci fornisce un metodo molto facile e pronto per ottenere da un acido l'aldeide corrispondente. Il passaggio da un acido all'aldeide fu ultimamente studiato da Franz Henle [1]. Per riduzione degli imidoeteri $R.C\begin{matrix}\nearrow NH \\ \searrow OC_2H_5\end{matrix}$ in soluzione acida quest'autore ottiene quantitativamente benzaldeide.

Il metodo proposto da Franz Henle è molto analogo al mio; quest'ultimo presenta però un vantaggio incontestabile nella maggiore facilità di preparazione delle tioanilidi. Mi riservo di applicare questo metodo alla preparazione di altre aldeidi.

1. *Preparazione della tiobenzanilide.* — Mescolando porzioni uguali di pentasolfuro di fosforo e benzofenonossima finamente polverizzati e secchi e riscaldando il miscuglio, si ha verso 80° una reazione violenta con proiezione di sostanza fusa. Per moderare la reazione e raccogliere i prodotti bisogna operare come segue.

In un pallone di $\frac{1}{2}$ litro unito ad un refrigerante ascendente si sciolgono gr. 6 di pentasolfuro in 200 cm^3 di solfuro di carbonio, indi si raggiungono gr. 12 di benzofenonossima di fresco preparata e si fa bollire il tutto per due ore. Il miscuglio, da prima leggermente giallognolo, alla fine è colorato in rosso giallo intenso. Dopo raffreddamento si filtra. Dal liquido filtrato per evaporazione completa del solvente si ottengono 8 gr. di una sostanza cristallina di color giallo canarino. In fondo al pallone della reazione rimane una sostanza rossastra e pastosa che trattata con 200 cm^3 di potassa al 10 % si scioglie in parte. Si filtra, la soluzione alcalina si acidifica con acido cloridrico diluito e la sostanza giallognola che precipita (gr. 3) si unisce alla sostanza ottenuta direttamente per evaporazione del solfuro di carbonio. La tiobenzanilide così ottenuta si cristallizza, come ho detto nell'introduzione, da poco alcool, poi dalla ligroina, indi si scioglie a freddo in potassa al 10 %. Il liquido alcalino si estrae con etere, e si rimette in libertà la tioanilide precipitandola dalla soluzione alcalina con anidride carbonica. Con una successiva cristallizzazione dalla ligroina si ottiene sufficientemente pura come lo dimostrano i numeri che fornisce l'analisi.

[1] B. *35*, 3039.

1. Gr. 0,1535 di sost. diedero gr. 0,4157 di CO_2, e gr. 0,0727 di H_2O.
2. " 0,1286 " " " 0,3448 " " 0,0689 " "
3. " 0,1088 " " " 0,2928 " " 0,0575 " "
4. " 0,1556 " " cm.³ 9,3 di N (26°,760 mm.)
5. " 0,1707 " " gr. 0,1911 di Ba SO_4
6. " 0,0666 sciolti in gr. 4,585 di benzolo diedero un abbassamento del P. d. C. di 0°,302.

	Calcolato per $C_{13}H_{11}NS$	Trovato 1	2	3	4	5	6
C	73,23	73,87	73,13	73,21	—	—	—
H	5,16	5,25	5,95	5,87	—	—	—
N	6,57	—	—	—	6,63	—	—
S	15,02	—	—	—	—	15,34	—
P. M	213	—	—	—	—	—	203

La tiobenzanilide cristallizza dall'alcool in tavole quadrate gialle caratteristiche, è solubile a caldo in ligroina, poco a freddo. Si scioglie bene in acido acetico, cloroformio e benzolo, è molto solubile a caldo in alcool, meno a freddo, solubilissima in alcool metilico, solfuro di carbonio ed etere, più ancora in etere acetico. Il punto di fusione sale dopo ripetute cristallizzazioni a 96°.

Facendo agire il pentasolfuro di fosforo in soluzione di solfuro di carbonio sulla soluzione eterea della benzofenonossima e lasciando a sè il miscuglio alla temperatura ordinaria per parecchi giorni non si ha alcuna reazione, e dopo eliminata la maggior parte del solvente si ha la benzofenonossima inalterata.

2. *Passaggio dalla tiobenzanilide alla benzanilide.* — Per accertarmi dell'identità della sostanza, da me preparata, col tiobenzanilide ho voluto preparare, oltre il benzoilderivato che sarà descritto più sotto, la benzanilide per sostituzione dell'ossigeno allo zolfo.

Gr. 5 di tiobenzanilide si sciolgono in 200 cm³ di potassa al 10 % ed alla soluzione si aggiungono gr. 8 di nitrato d'argento sciolto nella più piccola quantità di acqua. Si fa bollire per circa mezz'ora e dopo raffreddamento si filtra. La massa nera rimasta nel filtro si estrae con poco alcool bollente: per raffreddamento della soluzione alcoolica si separa la benzanilide in squame fondenti a 158°.

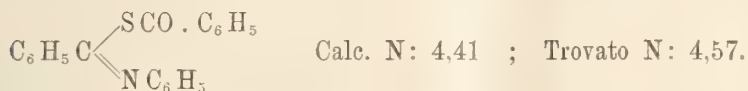
Gr. 0,1042 di sostanza diedero gr. 0,3027 di CO_2 e gr. 0,0496 di H_2O

$C_{13}H_{11}ON$ Calcolato C: 78,18 H: 5,58.
Trovato 79,22 " 5,27.

3. *Preparazione del derivato benzoilico.* — Gr. 10 di tiobenzanilide si sciolgono in 100 cm³ di potassa al 10 %, alla soluzione filtrata si aggiun-

gono gr. 4 di cloruro di benzoile e si agita per un quarto d'ora il miscuglio. Si separa così una sostanza rossa che solidifica rapidamente. Si cristallizza da poco alcool metilico e si ottengono dei cristalli prismatici ben conformati, di un bel color rosso-rubino, fondenti a 108° come trovò Jamieson (loc. cit.). Anche le soluzioni di questo derivato benzoilico sono fortemente colorate in rosso-rubino.

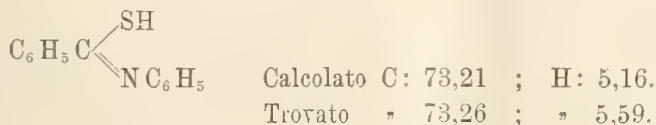
Gr. 0,2198 di sostanza diedero cm³ 9,2 di N (29°,760 mm.).

$$C_6H_5C\begin{cases}SCO\,.\,C_6H_5\\NC_6H_5\end{cases}$$ Calc. N: 4,41 ; Trovato N: 4,57.

La soluzione in alcool metilico abbandonata a sè per alcuni giorni si scolora completamente e per evaporazione lascia depositare un miscuglio di acido benzoico e di tiobenzanilide.

La saponificazione avviene però più prontamente riscaldando il derivato benzoilico con potassa alcoolica:
gr. 15 di sostanza si sciolgono 100 cm³. di potassa alcoolica (7 %) e la soluzione si fa bollire a bagno-maria fino a completa scomparsa della colorazione rossa. Il liquido si filtra se occorre, e si diluisce con 400 cm³ di acqua. Con una corrente di anidride carbonica si precipita quindi la tioanilide che si cristallizza successivamente dall'alcool e dalla ligroina.

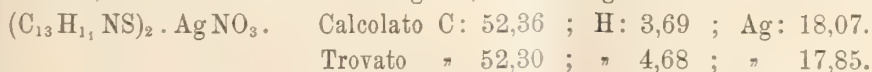
Gr. 0,2543 di sostanza diedero gr. 0,6610 di CO_2 e gr. 0,1281 di H_2O.

$$C_6H_5C\begin{cases}SH\\NC_6H_5\end{cases}$$

Calcolato	C: 73,21 ;	H: 5,16.
Trovato	» 73,26 ;	» 5,59.

Il punto di fusione fu riscontrato lo stesso: 96°.

4. *Preparazione del sale d'argento.* — Ad una soluzione alcoolica satura della tioanilide si aggiunge a poco a poco una soluzione al 10 % di nitrato d'argento finchè il precipitato bianco, che immediatamente si forma, si scioglie. Quando questo precipitato non si scioglie più, si filtra rapidamente, e quasi subito cominciano a separarsi degli aghetti gialli lunghi del sale d'argento. Questo composto non si può cristallizzare da nessun solvente. Per l'analisi si lavò accuratamente con alcool e si seccò su acido solforico nel vuoto. All'analisi non si ebbero infatti dei numeri troppo concordanti.

1. Gr. 0,1718 di sostanza diedero gr. 0,3295 di CO_2 e gr. 0,0725 di H_2O.
2. Gr. 0,1490 di sostanza diedero gr. 0,0266 di Ag.

$(C_{13}H_{11}NS)_2\,.\,AgNO_3$.	Calcolato	C: 52,36 ;	H: 3,69 ;	Ag: 18,07.
	Trovato	» 52,30 ;	» 4,68 ;	» 17,85.

Il sale è poco solubile in alcool, insolubile in etere, solfuro di carbonio, ligroina, benzolo ed acqua, solubile in cloroformio ed etere acetico, solubilissimo in alcool metilico. Non cristallizza da nessun solvente. Imbrunisce a 105° e fonde a 115° con deflagrazione. Fondendo in un tubo d'assaggio una certa quantità di sale, si ha svolgimento di ipoazotide e formazione di solfuro di argento.

5. *Riduzione.* — 1 gr. di tiobenzanilide si scioglie in 60 cm^3 di potassa al 20 %, ed alla soluzione bollente si aggiungono a piccole proporzioni per volta 2 gr. di polvere di zinco. Quasi subito si separa un olio giallognolo; si fa bollire ancora per 10 minuti e dopo raffreddamento si estrae con etere. All'olio rimasto dopo evaporato l'etere si aggiungono 100 cm^3 cubici di acido cloridrico diluito, e si distilla col vapor d'acqua. L'olio che passa è benzaldeide come si può stabilire dall'odore, e dal fenilidrazone che fonde a 156° (un miscuglio di parti uguali di fenilidrazone dell'aldeide benzoica e di questo idrazone fonde parimenti a 156°), che arrossa alla luce e che, sciolto in pochissimo alcool bollente, dà con una soluzione alcoolica concentrata bollente di acido picrico il picrato caratteristico fondente a 117° [1]. Da un grammo di tiobenzanilide si ottennero gr. 0,4 di idrazone, ossia gr. 0,21 di benzaldeide: il rendimento è del 42 %.

Fisiologia vegetale. — *Ricerche sulla vitalità e la digestione dell'albume delle Graminacee* [2]. Nota di DIANA BRUSCHI, presentata dal Socio R. PIROTTA.

Per risolvere la questione, se il materiale di riserva contenuto nell'endosperma dei semi amiliferi venga durante la germinazione digerito esclusivamente dagli enzimi segregati dall'embrione, o se le cellule stesse dell'albume ritornino in attività vitale e sciolgano da sè le sostanze nutritizie, si sono battute due vie.

L'una consisteva nel cercare se l'embrione secerne realmente enzimi, l'altra se esso possa sostentarsi da sè anche se strappato all'endosperma e provvisto di alimento.

Io non posso riportare qui tutta la letteratura concernente l'argomento, la cui critica comparirà nel lavoro esteso [3], e mi limiterò a ricordare che, mentre Pfeffer [4], insieme con i suoi allievi Hansteen [5] e Puriewitsch [6],

(1) G. *36*, 2ª, 94.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisiologia del R. Istituto Botanico di Roma.

(3) Negli Annali di Botanica del Prof. Pirotta.

(4) Ber. Sächs. Ges., 1893, pag. 412 e *Pflanzenphysiologie*, IIª ed., vol. I, pagg. 518-603 (1897).

(5) Flora, 1894, supplem., pag. 419.

(6) Jahrbücher f. wiss. Botan., vol. XXXI, pag. 1 (1887).

ritiene che gli endospermi amiliferi e cornei siano vivi e si vuotino da sè durante la germinazione al pari di quelli oleosi, Brown con i suoi collaboratori Morris [1] ed Escombe [2] sostiene che sono morti e che gli enzimi, i quali sciolgono le sostanze di riserva in essi accumulate, provengono dall'embrione, anzi essenzialmente dall'epitelio dello scutello, di quel cotiledone metamorfosato caratteristico delle graminacee [3].

La questione è resa più imbrogliata dal fatto che altri autori i quali, come Linz [4] e Grüss [5] hanno esperimentato esclusivamente col frumentone, hanno potuto constatare che nell'endosperma di questa pianta la vitalità non è spenta durante la germinazione, mentre i suddetti inglesi si appoggiano ad esperienze eseguite coll'orzo.

Anche la teoria di Haberlandt [6] secondo cui le cellule del così detto strato od aleurona, che sta alla periferia dell'albume delle graminacee, sarebbero le cellule secernenti la diastasi che scioglie l'amido dell'endosperma stesso, teoria che le esperienze di Linz, Brown e Morris, Hansteen, Puriewitsch hanno abbattuto, ha portato non poca confusione in questo campo.

Per l'albume corneo del Dattero, Pond [7] ha già provato che l'autodigestione è impossibile, in opposizione a quanto sosteneva Puriewitsch. Occorre dunque la presenza dell'embrione per disciogliere l'emicellulosa, che costituisce la riserva di questo albume. Pond però non ha ricercato in qual modo l'embrione riesca ad ottenere questo scopo.

Le mie ricerche hanno per punto di partenza le esperienze di Puriewitsch che ho accuratamente ripetute.

In seguito poi mi sono valso di tutte le possibili risorse della Fisiologia macroscopica e cellulare per stabilire se e quanta vitalità si abbia negli endospermi delle quattro graminacee: mais, frumento, orzo e segale.

Incominciai prima con lo studiare lo svotamento degli endospermi di queste quattro graminacee per mezzo della germinazione per compararlo con quanto avveniva in semi posti nelle medesime condizioni di germinazioni, ma privati dello embrione e dello scutello, ripetendo così le esperienze di Hansteen e Puriewitsch.

[1] Brown and Morris, Journal of the chemical Society, vol. LVII, pag. 458 (1890).

[2] Brown and Escombe, Proceed. Royal Society, vol. LXII, pagg. 3-34 (1898).

[3] *Descrizione citologica dell'epitelio secernente dello scutello* in Reed, Annals of Botany, vol. XVIII, pag. 267 (1904), e in Sargant e Robertson, Annals of Botany, vol. XIX, pag. 115 (1905).

[4] Landwirtsch. Jahrbücher, vol. XXIX, pag. 257 (1896).

[5] Berichte d. bot. Ges., vol. XI, pag. 286 (1893); Jahrbücher f. wiss. Botanik, vol. XXVI, pag. 424 (1894); Beitr. zur wiss. Botanik, vol. I, pag. 295 (1895); Landwirtsch. Jahrbücher, vol. XXV, pag. 431 (1896); Jahrbücher. wiss. Bot., vol. XXX, pag. 644 (1897).

[6] Berichte d. Bot. Ges., vol. VIII, pag. 40 (1890); *Physiologische Pflanzenanatomie,* III ed. pag. 444 (1904).

[7] Annals of Botany, vol. XX, pag. 181 (1906).

In questo caso i semi tenuti in bagno per quarantotto ore furono immersi in $CuSO^4$ al 3 % per disinfettarli, quindi privati dell'embrione e dello scutello furono posti in camera di Koch su colonnette o su forme di gesso, sterilizzate e immerse sia in acqua sterile, sia in $H^3 PO^4$ $^1/_{1000}$ normale, pure sterile.

Le esperienze furono fatte e in aria libera e in atmosfera di cloroformio. I semi di tutte le esperienze venivano fissati, per ulteriori studi citologiti, in vari liquidi fissatori.

Con questo procedimento ho potuto rilevare che nel seme di mais il cui endosperma è formato di una porzione periferica più ricca di protoplasma con consistenza e aspetto di tessuto corneo (glutinoso) e di una parte centrale più povera di protoplasma e del tutto farinosa, si ha un parziale svotamento dell'endosperma privato di scutello e di embrione, con distruzione completa dello strato farinoso o parte del glutinoso, corrosione fortissima dei grani d'amido, e diffusione di zucchero riducente e di altri prodotti di digestione (albumine) nei liquidi esterni. Le varietà di mais usate in queste esperienze furono: *Zéa Mais romana*, *Mais quarantino*, affine al *cinquantino Mais* di Puriewitsch, *Z. Mais saccharata lilacina dulcis*, *Z. Mais saccharata rubra dulcis.*

I migliori risultati furono dati dal *Mais quarantino.*

Il massimo svotamento si aveva verso il 16°-18° giorno, tempo corrispondente al periodo normale coll'embrione.

Le esperienze comparative di endospermi posti in aria libera e in atmosfera di cloroformio dimostrarono che il cloroformio, se non arresta completamente lo svotamento, lo ostacola rallentandolo notevolmente. Poi volli vedere se per la produzione di un enzima attivo fosse necessaria la vitalità delle cellule dell'endosperma stesso, e perciò triturai separatamente aggiungendo acqua e glicerina oppure acido cloridrico $^1/_{100}$ normale, una massa di endospermi isolati e d'altra parte i rispettivi scutelli con gli embrioni, ed abbandonai all'autolisi asettica in presenza di cloroformio le poltiglie ottenute.

Potei notare, che alla temperatura di 18°-20° C, si ha in essi un notevole aumento di amilasi, anche entro pochi giorni; p. es. mentre l'azione della poltiglia su soluzione al 2 % di amido solubile subito dopo la triturazione dava per gli endospermi solo tracce di zucchero, dopo 17 giorni dava già mg. 219 di CuO = 89,6 mq. di glucosio o 130,4 mg. di maltosio per 5 cmc. di poltiglia; e per l'estratto di scutelli con embrioni, mentre nella prima prova l'amilasi dava 42,5 mg. di CuO, nell'ultima dava mg. 584.

In una seconda esperienza, l'esame fatto immediatamente dopo la triturazione dette per l'amilasi degli endospermi mg. 20 di CuO e dopo 7 giorni mg. 98,8, per l'amilasi degli scutelli con gli embrioni dette nella prima

prova mg. 9, e dopo 7 giorni mg. 141,9 [1]. Così non potendosi ritenere l'aumento di diastasi che i varii autori hanno osservato avvenire nell'endosperma, come una prova della vitalità delle cellule, poichè questo aumento si può notare anche in condizioni in cui la vitalità manca certamente, si tentò di risolvere la questione con alcuni metodi della Fisiologia cellulare.

Si adoperò prima il metodo plasmolitico, il quale dette un risultato molto incerto, perchè la quantità del materiale di riserva accumulato nelle cellule impedisce un'osservazione sicura; ma un accenno di plasmolisi parve aversi nelle cellule dello strato corneo del seme. Adoperando invece il metodo delle colorazioni vitali col violetto di metile, o col bleu d'anilina, si ottenne una immediata colorazione delle cellule dello strato farinoso e di quelle più lontane dalle cellule ad aleurona, mentre non si colorarono quelle dello strato corneo, in ispecie quelle prossime alle cellule ad aleurona, accennando così ad una gradazione fra le cellule vive, che sarebbero quelle più vicine alla parte periferica del seme, e le cellule morte che si troverebbero nella parte centrale.

Lo studio citologico del nucleo, che fu fatto tentando di colorarlo con metodi diversi, mostrò che i nuclei dello strato dell'endosperma più vicino allo strato ad aleurona fissano maggiormente il verde di jodio, il verde di metile, l'eosina; e che sono un po' meno deformati e più piccoli, mentre la deformazione e la poca colorabilità aumentano quando si passa nella porzione farinosa. Se con ciò non si può stabilire che i nuclei siano addirittura morti, certo è che essi non assorbono più i colori che tingono normalmente le cellule giovani e piene di vitalità. Il nucleo si presenta lobato, vacuolizzato e accusa decrepitezza, la quale sembra aumentare dalla periferia al centro dell'albume.

Ripetute tutte queste esperienze per l'orzo (*Hordeum distichum*), potetti concludere che nell'endosperma di orzo si ha uno svotamento se non completo molto maggiore che nel mais, che l'acido fosforico $^{1}/_{1000}$ normale agevola lo svotamento dell'endosperma come nel Mais, mentre il cloroformio ha un'azione ostacolante assai minore che sull'endosperma di mais: ciò che indica di già come la vitalità dell'albume di orzo debba essere minore che nel frumentone.

È da notarsi che Puriewitsch aveva eseguito le sue esperienze di narcosi solo sul *cinquantino Mais*. — Del resto anche lo svotamento è nell'orzo assai più energico che nel mais, e siccome le pareti cellulari vengono attaccate anche prima dell'amido, difficilmente si potrebbe ammettere che un tessuto che non esiste più come tale, disciolga per propria attività vitale le sue riserve; convinzione che già aveva conquistato la mente di Brown e Morris.

Feci quindi anche qui la prova per vedere se esistesse in questi endospermi un pro-enzima che diventi attivo anche in autolisi asettica a bassa

[1] Sul metodo di determinazione dell'amilasi rimando al lavoro esteso.

temperatura: e venni alla conclusione che difatti esiste un pro-enzima che diventa attivo in presenza di O libero o di un acido debole senza bisogno che queste cellule conservino alcuna traccia di vitalità. Infatti, mentre subito dopo la triturazione la poltiglia degli endospermi dette per l'amilasi mg. 3 di CuO, dopo 22 giorni di macerazione asettica dette mg. 73,2; mentre la poltiglia di scutelli con gli embrioni dette nella prima prova mg. 4, nell'ultima mg. 80,3 di CuO.

Con questo non voglio dire che tutte le cellule dell'endosperma di orzo debbano essere morte fin dal principio. Le ricerche cellulari sulla vitalità dimostrarono che se un residuo di vitalità esiste in questo endosperma va ricercato solo nello strato posto immediatamente sotto l'aleurona, perchè solo in esso si può, sebbene con sforzo a causa del materiale di riserva, riscontrare un accenno alla plasmolisi, e perchè solo in esso si possono trovare, con le diverse colorazioni tracce di *sostanza nucleare*, sebbene non si possa parlare di un nucleo nettamente distinto.

Per il *frumento* potei ottenere uno svotamento completo dell'endosperma nelle esperienze all'aria libera; in quelle in atmosfera di cloroformio invece si ebbe un arresto nello svotamento, non solo, ma anche un indurimento nel seme provando con ciò che il cloroformio arresta tanto l'azione citasica come l'azione amilasica. Le ricerche cellulari e citologiche pel frumento mostrerebbero che le cellule del suo albume non riacquistano vitalità durante la germinazione, poichè non si ebbe nelle cellule amilifere alcun accenno a plasmolisi; nè le colorazioni vitali dettero alcun accenno a residuo di vitalità, nè si potè in alcun modo, con differenti metodi di fissazione e colorazione, mettere in evidenza il nucleo, mentre si ha la colorazione netta di esso nell'endosperma in via di formazione. Rimane però il fatto che l'albume si vuota senza l'embrione e che il cloroformio ostacola assai questo svotamento.

Ma il discioglimento dei materiali di riserva non prova la vitalità del tessuto perchè nel seme in riposo ho potuto con le solite esperienze constatare che questo contiene un pro-enzima, che anche in autolisi, per azione dell' O e di acidi diluiti si trasforma in enzima attivo. Infatti, mentre nella prima prova dell'amilasi ebbi solo tracce di CuO, dopo 20 giorni (a 18° C.) ebbi mg. 123,92 per 5 cmc. di poltiglia degli endospermi; mentre per gli scutelli con gli embrioni nella prima prova ebbi solo tracce, nell'ultima mg. 40,26 di CuO.

È poi interessante che il cloroformio ostacola nell'albume intatto non solo la decomposizione dell'amido, ma anzitutto lo scioglimento delle pareti; si dovrebbe quindi ammettere che la citasi sia prodotta da cellule vive. Siccome però le cellule dell'endosperma sono da ritenere in massima parte morte per le ragioni suddette, così non resterebbe che ammettere che la fabbrica della citasi risieda nelle cellule ad aleurona, o al più nello strato amilifero immediatamente sottostante.

Infine per la *Segale romana* potei avere, col solito metodo, uno svotamento completo dell'endosperma, privo dell'embrione, con abbondante diffusione nel liquido esterno di zuccheri riducenti e di altri prodotti di digestione (albumine); ma fin dal primo momento si ebbe lo sfasciamento completo del tessuto amilifero, per separazione delle singole cellule. Il cloroformio non aveva azione alcuna sullo scioglimento dell'amido, nè delle pareti, nè sullo svotamento dell'endosperma, perchè sebbene i semi prendessero una tinta più bruna e si indurissero un poco, ottenni la solita separazione delle cellule e forte produzione di zuccheri riducenti, che diffondevano nel liquido esterno, e quindi questi endospermi dovrebbero essere morti fino alle cellule ad aleurona. Siccome il distacco delle cellule precede lo scioglimento dell'amido, così non si può ascrivere quest'ultimo processo ad un'attività vitale delle cellule medesime; però, mentre nell'orzo prima viene sciolta l'emicellulosa poi quasi subito anche la cellulosa, qui da prima scomparisce la sostanza della lamella primaria, quella che tiene cementate le cellule fra loro (probabilmente sostanze pectiche) e solo in istato molto avanzato, quando l'amido è quasi tutto sciolto, anche la membrana di cellulosa ed i suoi spessimenti di emicellulosa vengono idrolizzati e compaiono.

Siccome Puriewitsch non parla affatto di questi fenomeni che egli ha del resto sorvolato anche per l'orzo ed il frumento, così sorse il dubbio che la *Segale romana* si comportasse diversamente dalle altre specie di segale. Per fortuna il prof. Pirotta ha potuto farmi pervenire subito le più svariate qualità di Segale da diversi Istituti Botanici italiani ed esteri, e non solo di Segale cereale ma anche di Segale montanum: [*Secale cereale* del Giardino Botanico di Parigi, *Secale cereale* del Giardino Botanico di Lione, *Secale cereale* di Liegi, *Secale cereale aestivum* annuale della Stazione dei semi di Zurigo, *Secale cereale perenne* di Zurigo, *Secale cereale* del Giardino Botanico di Marburg, *Secale montanum* Grüss di Parigi, *Secale montanum* di Lione, *Secale cereale* di Utrecht]. In tutte ho potuto constatare il medesimo comportamento nello svotarsi degli endospermi, e il fenomeno del distacco delle cellule.

Allora feci delle esperienze per vedere se realmente nell'endosperma di segale esistesse un enzima citasico, e le esperienze mi dettero un risultato positivo, poichè gli estratti di endospermi di segale attaccavano e scioglievano rapidamente le pareti cellulari di sezioni di Lupino (tenute per diversi giorni immerse negli estratti).

Poichè fin dai primi momenti si ebbe lo sfasciamento del tessuto amilifero, si poteva concludere che in esso non vi è più traccia alcuna di vitalità, non di meno ripetei sulla segale gli studî cellulari e citologici. I resultati non fecero che affermarmi nella mia opinione. Nelle cellule dell'albume di segale non si ha accenno a plasmolisi, nè è possibile con alcun mezzo porre in rilievo il nucleo.

Col metodo della colorazione vitale si ebbe immediatamente e perfettamente colorata tutta la porzione amilifera nell'endosperma.

L'auto-svotamento è prodotto anche qui da un pro-enzima che diventa attivo in presenza dell'aria o di un acido diluito. Infatti la poltiglia di endospermi in autolisi asettica nella prima prova dell'amilasi dette solo traccia di CuO mentre dopo 21 giorni ebbi mg. 129,93 per 5 cmc.; in quegli degli scutelli nella prima ebbi solo tracce, nell'ultima mg. 25,6 di CuO.

In conclusione, l'albume amilifero delle graminacee studiate: mais, orzo, frumento e segale, può digerire sè stesso, però in grado molto diverso. Da ciò i risultati diversi ottenuti dai varî autori. L'auto-svotamento nelle diverse specie può avvenire senza bisogno della vitalità delle cellule amilifere, poichè la digestione dell'amido si compie per l'azione acceleratrice di un enzima, che per l'influenza degli acidi diluiti si forma a poco a poco da un pro-enzima che esiste nell'albume del seme in riposo, e ciò anche quando si sia con mezzi meccanici tolta una vitalità possibile al tessuto di riserva.

Con ciò non è negata qualunque vitalità alle cellule dell'endosperma di queste graminacee, anzi i nostri studî conducono ad ammettere che la vitalità, la quale è certa per le cellule ad aleurona che si trovano alla periferia dell'albume, sia conservata anche negli strati posti subito al di sotto dello strato aleuronico; ma che poi essa vada via via diminuendo fino a scomparire del tutto verso la parte centrale dell'albume, come pure nella porzione attigua allo scutello. Ciò si vede chiaramente nel mais il cui albume mostra nuclei ben netti, sebbene curiosamente deformati, nella porzione glutinosa che costituisce per così dire, lo strato corticale dell'albume; mentre non si riesce più a metterli in evidenza nella porzione farinosa centrale che ne costituisce la polpa. Nell'orzo e nel frumento invece, se un resto di vitalità è rimasto nelle cellule amilifere, esso si deve rintracciare nello strato subito sottostante a quello delle cellule ad aleurona mentre tutta la massa maggiore dell' endosperma può considerarsi morta. Lo sfasciamento completo fin dai primi momenti della germinazione del seme di segale, mostra come quivi l'albume sia completamente morto.

Quindi le discordanze esistenti nei dati dei varî autori che studiarono questo argomento provengono molto probabilmente dall'avere essi usato nelle loro esperienze diverse specie di graminacee: così Puriewitsch, Grüss e Linz, che hanno esperimentato a preferenza con frumentone, non hanno torto se in complesso ammettono che il suo albume sia vivo, mentre Brown e i suoi collaboratori hanno ragione quando sostengono che l'albume di orzo è un « magazzino morto » di riserve alimentari.

V. C.

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª TRANSUNTI.
2ª MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — TRANSUNTI. Vol. I-VIII. (1876-84).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — RENDICONTI Vol. I-VII. (1884-91).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — RENDICONTI *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XV. (1892-1906). Fasc. 6°. 2° sem.
RENDICONTI *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIV. (1892-1906). Fasc. 1°-2°.
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VI. Fasc. 1°-8°.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII. Fasc. 1°.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE
AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

ERMANNO LOESCHER & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze.*
ULRICO HOEPLI. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 16 settembre 1906.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Pubblicazione bimensile. *Roma 7 ottobre 1906.* **N. 7.**

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XV.° — Fascicolo 7°

2° Semestre.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 7 ottobre 1906.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 8 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei: qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto. è messa a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 7 ottobre 1906.

Fisica. — *Radioattività di alcuni prodotti vulcanici dell'ultima eruzione del Vesuvio (aprile 1906) e confronto con quella di materiali più antichi.* Nota del Socio R. Nasini e di M. G. Levi [1].

Non appena cominciata l'eruzione del Vesuvio, nell'aprile 1906, noi richiedemmo al ch.mo amico nostro prof. V. R. Matteucci, direttore dell'Osservatorio vesuviano, dei campioni dei materiali più importanti eruttati, per studiarne la radioattività. Egli ben volentieri accondiscese al nostro desiderio e noi gli esterniamo qui i più vivi ringraziamenti. Lo studio della radioattività sui materiali vulcanici, eseguito sistematicamente in relazione ad analisi chimiche accurate e in relazione all'età dei materiali studiati, ci parve e ci pare del più grande interesse [2].

Noi trovammo subito un fatto che ci sembrò molto importante: cioè una discreta radioattività delle ceneri e dei lapilli, nessuna attività o piccolissima delle lave. Questa constatazione fece sì che prendessimo a studiare

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Padova.

[2] Della stessa opinione è l'illustre prof. Doelter, il quale nella seduta dell'Accademia di Vienna del 21 giugno 1906 riferì sulle esperienze da lui cominciate sulle ceneri e sulle lave. Ecco quanto viene riportato nel Resoconto dato dalla Chemiker Zeitung (1906, pag. 743, n. 61 del 1° agosto 1906): « Verf. beklagt den Mangel eines entsprechend eingerichteten Laboratoriums, um derartige Untersuchungen an Ort und Stelle durchführen zu können und fügt hinzu, dass es sehr wichtig wäre, die glühenden Gase spektroskopisch und die vulcanischen Produkte überhaupt auf Radioaktivität zu untersuchen ».

altri materiali e che, per conseguenza, fosse ritardata la pubblicazione di questo lavoro.

Nel frattempo altri esperimentatori si sono occupati non solo della composizione chimica [1], ma anche della radioattività dei materiali vulcanici dell'ultima eruzione vesuviana. Oltre un lavoro del sig. Josè Muñoz del Castillo, che non abbiamo potuto procurarci, ne è comparso, agli ultimi di giugno, uno del sig. A. Becker. Il Becker ebbe alcuni campioni dal prof. Lenard ed altri dal prof. Brauns [2]. Esaminò due ceneri e quattro lave, giungendo a questo risultato che mentre a 1 gr. di solfato di uranio e di potassio corrisponde una attività di 84.4, a 1 gr. di ceneri e di lave corrispondono attività comprese tra 0.012 e 0.018: ossia in ampères, per la corrente di saturazione, 338×10^{-15} per il solfato di uranio e potassio, tra 0.045×10^{-15} e 0.068×10^{-15} per le ceneri e per le lave, giacchè tra le une e le altre non trovò differenze apprezzabili. Il Becker constatò anche, entro limiti per verità assai ristretti, perchè le sue esperienze si riferiscono ad intervalli di pochi giorni, che la radioattività non cambia col tempo. In complesso la radioattività era assai piccola, cosicchè il Becker ne concluse che la radioattività dei prodotti vesuviani è minore di quella della maggior parte degli strati della crosta terrestre: la terra del giardino di Wolfenbüttel, esaminata dall'Elster e dal Geitel, è circa 20 volte più attiva. Il Becker, tenendo conto dei lavori del Rutherford e del Boltwood, calcola che la quantità di radio contenuta nella lava è di gr. 2×10^{-11} in 1 cm^3. E poichè si può ammettere che la lava provenga da una profondità di 30 km., così apparirebbe che non c'è aumento nella radioattività, il che anderebbe d'accordo con quanto asserisce lo Strutt, che al di là di 75 km., non ci sono più sostanze radioattive [3].

Altri studi sulla radioattività dei prodotti del Vesuvio, di quelli però della eruzione del 1904, erano stati fatti da Th. Tommasina [4], il quale operò coll'apparecchio dell'Elster e del Geitel su campioni raccolti dal prof.

(1) Prof. D. J. Stoklasa, *Chemische Vorgänge bei der Eruption des Vesuvs in April 1906*. Chemiker Zeitung 1906, pag. 740, n. 61, 1° agosto.

Doelter, l. c.

A. Lacroix, *Les produits laviques de la récente éruption du Vésuve*. Comptes Rendus, CXLII, pag. 13, 2 luglio 1906.

(2) Muñoz del Castillo, *Examen de la radioactividad de unas cenigas de la ultima erupcion del Vesubio*. Ann. de la Soc. esp. de Fis. y Quimica, IV, pag. 124. Riportata la citazione senza sunto dal Physikalisch-chemisches Centralblatt. Bd. III, n. 14, pag. 418, 15 luglio 1906. — *Die Radioaktivität von Asche und Lava des letzten Vesuvausbruches* von August Becker. Annalen der Physik. 4.ª Folge, Bd. 20, Heft 8, pag. 634, pubblicato il 26 giugno 1906.

(3) R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. *77*, p. 472, 1906.

(4) Th. Tommasina, *Die Radioaktivität der letzten Vesuvausbruches* (1904). Phys. Zeitschrift, *6*, 707, 1905.

Alberto Brun. Per un campione di lava, raccolto caldo dal prof. Brun il 25 settembre 1904, trovò una radioattività espressa dalla caduta di 19.2 volt per ora, e numeri poco differenti ebbe per altri campioni. Il Tommasina si limitò nel suo breve lavoro a constatare che le lave vulcaniche hanno una speciale radioattività, deplorando di non aver potuto, per mancanza di tempo, fare confronti e dare una maggiore estensione al suo lavoro.

Giacchè siamo su questo argomento, sebbene non si tratti di materiali vesuviani, ricorderemo anche il lavoro di Giovanni Trovato Castorina [1], il quale si occupò dei prodotti dell'Etna, adoperando con alcune modificazioni l'apparecchio dell'Elster e del Geitel e riferendosi, come unità, alla radioattività dell'aria e, come peso, a 125 gr. di sostanza. I valori da lui trovati variano da 3.60 a 1.60 per le pozzolane, da 3.13 a 1.67 per le terre, da 2.10 a 1.25 per le sabbie e i tufi. Quanto alle lave trovò valori assai esigui, che non si potevano misurare che con altro apparecchio di più piccole dimensioni. Le conclusioni a cui egli giunse sono le seguenti:

i prodotti dell'Etna sono anch'essi in generale radioattivi e l'attività è minima nelle rocce, media nei tufi, massima nelle terre vegetali;

sull'attività di queste ultime hanno azione il riscaldamento, le reazioni chimiche e l'inzuppamento con acqua;

i prodotti, in riguardo alla loro radioattività crescente, si possono ordinare nel seguente modo: rocce, sabbie, tufi sabbiosi, argilla e terra argillosa, fango, terre vegetali e pozzolane.

Questi, per quanto noi sappiamo, sono i soli lavori che si hanno sulla radioattività dei prodotti vulcanici attuali dell'Italia.

Come abbiamo accennato, noi trovammo nelle nostre indagini un fatto che ci parve importante, che cioè mentre erano più o meno radioattivi i lapilli e le ceneri, le lave invece o non erano affatto radioattive, nel senso che nello apparecchio dell'Elster e del Geitel davano valori identici a quelli dell'aria, oppure mostravano radioattività tanto piccola da non essere misurabile. Le ipotesi che si potevano fare erano due, visto che le lave di altre eruzioni si erano manifestate attive e che le ceneri e i lapilli sono a ritenersi come materiali lavici di eruzioni precedenti: o la radioattività si sviluppa col tempo, oppure la lava dell'ultima eruzione occupa una posizione speciale rispetto a quelle delle eruzioni precedenti. Noi cercammo allora di esaminare lave di eruzioni anteriori per vedere se per caso avessimo potuto constatare una radioattività sempre maggiore, crescente coll'età. Non è molto facile di avere lave di età sicura, ma nondimeno, grazie alla cortesia e all'interessamento del prof. Matteucci, ci siamo riusciti, e di alcune di queste lave è nota anche la composizione chimica.

[1] *Sulla radioattività di prodotti dell'Etna* del dott. Giovanni Trovato Castorina, Nuovo Cimento, serie V, tomo X, pag. 198, anno 1905.

Nelle tabelle seguenti diamo i risultati delle nostre esperienze con tutte le indicazioni necessarie: quelle relative alla natura e alla raccolta dei singoli campioni le dobbiamo al prof. Matteucci.

Le misure di radioattività vennero tutte eseguite con un elettroscopio a campana (dimensioni della campana cm. 18 × 34), quale fu usato dall' Elster e dal Geitel, la cui capacità elettrica era di 14.5 cm. Nella I colonna sono riportati i valori della dispersione in volt per ora prodotta da 125 gr. di sostanza finamente polverizzata e secca, nella II colonna i valori in ampères dell' intensità di corrente di saturazione, valori che si possono calcolare dai primi conoscendo la capacità dell'apparecchio.

Per confronto venne determinata nello stesso apparecchio, la dispersione prodotta da 5 gr. di uranio metallico e si ottenne il seguente risultato:

	Volt-Ora	Ampères
Uranio metallico polvere (fabbrica de Häen) . . .	420	1880×10^{-15}

I prodotti inattivi o di attività inapprezzabile sono quelli che per 125 gr. ci hanno dato una dispersione inferiore a 1 volt per ora, e pei quali, quindi $I < 4.47 \times 10^{-15}$, ossia una dispersione minore di quella constatata dal Becker per la lava meno attiva da lui esaminata.

Prodotti vesuviani dell'eruzione 1906.

	Volt-Ora	Intensità di corrente in Amp.
1) sabbia granulosa caduta all'Osservatorio la notte dal 3 al 4 aprile	5.7	25.5×10^{-15}
2) id. id. dalla mattina al mezzogiorno del 4 aprile	5.9	26.4 × "
3) id. id. dal mezzogiorno alla sera del 4 aprile	7	31.3 × "
4) sabbia con lapilli caduta all'Osservatorio la notte dal 4 al 5 aprile	4.7	21 × "
5) lapilli caduti la notte dal 4 al 5 aprile . . .	7.2	32.2 × "
6) sabbia caduta con pioggia la mattina del 6 aprile	6.1	27.3 × "
7) sabbia caduta la notte dall'8 al 9 aprile . . .	4.2	18.8 × "
8) sabbia in corrente caduta al versante W il 9 aprile alle ore 10	4	18 × "
9) pisoliti cadute all'Osservatorio la mattina del 9 aprile	7.5	33.5 × "
10) sabbia caduta all'Osservatorio la notte del 10 e la mattina dell'11	3.9	17.4 × "
11) id. id. la notte dall'11 al 12	7	31.3 × "

12) sabbia caduta all'Osservatorio da mezzogiorno del 12 a mezzogiorno del 13	4.2	18.8 × 10^{-15}
13) id. id. da mezzogiorno del 13 a mezzogiorno del 14	6.1	27.3 × "
14) id. id. dalla sera del 15 alla mattina del 16	3.1	13.8 × "
15) id. id. da mezzogiorno alla sera del 16	2.9	13.6 × "
16) id. id. la notte dal 20 al 21	5.5	24.6 × "
17) id. id. il 21 aprile	1.9	8.5 × "
18) blocco rigettato dal cratere (monocristallino, metamorfico simile a quelli del Monte Somma) . .		inattivo
19) scoria compatta di lava coeva gettata dal cratere		"
20) blocco gettato dal cratere di lava coeva con differenziazioni costituzionali e vetrose.		"
21) id. id. con differenziazioni vetrose		"
22) id. id. con anfibolo nelle cavità		"
23) masso di vecchia lava cristallina rigettata dal cratere		"

Prodotti vesuviani dell'eruzione 1872.

	Volt-Ora	Ampères
1) sabbia e lapillo caduti all'Osservatorio vesuviano nell'eruzione dell'aprile 1872	2.3	10.2 × 10^{-15}
2) sabbia id. id.	4.3	19.2 × "
3) lava in corrente, eruzione 1872	2.9	13 × "

Lave del Vesuvio di eruzioni diverse.

1) lava in corrente — eruzione del 1631 — Torre del Greco (Scala)	3.8	17 × 10^{-15}
2) lava in corrente — eruzione del 1767	4.4	19.7 × "
3) id. id. 1858-59 . . .	3.3	14.7 × "
4) id. id. 1868	5.2	23.2 × "
5) id. id. 1895-99 . . .	1.1	4.9 × "
6) lava compatta — parte mediana di una potente corrente (scoriacea alla superficie) effluita nel 1897 — eruzione laterale cominciata nel luglio 1895 — come tutte le lave scoriacee emetteva durante il suo corso abbondanti gas e vapori	2.0	9 × "

	Volt-Ora	Ampèret
7) lava a corde (o a superficie unita) effluita nel giugno 1899 — cima della cupola lavica, eruzione laterale come la precedente — a differenza delle lave scoriacee, questa lava fluente emetteva pochissimi gas	2.8	12.5×10^{-15}
8) scorie della parte superficiale di una corrente di lava scoriacea effluita nel luglio 1899 — eruzione laterale precedente — emetteva nel suo percorso molti gas		inattiva

Prodotti molto antichi del Monte Somma e del Vesuvio.

	Volt-Ora	Ampères
1) blocco rigettato pumiceo (esplosioni preistoriche) Monte Somma	2.3	10.2×10^{-15}
2) pozzolana da materiali preistorici Monte Somma .	2.1	$9.4 \times$ »
3) pomici esplosioni preistoriche — Monte Somma — località Rivo di Quaglia	5.5	$24.6 \times$ »
4) lava preistorica — masso erratico — Monte Somma	5.0	$22.4 \times$ »
5) id filone id.	2.3	$10.2 \times$ »
6) tufo giallo compatto preistorico — Monte Somma — presso S. Domenico.	11.3	$50.5 \times$ »
7) conglomerato tufaceo di Ercolano (Vesuvio) [1] .	17.5	$78.3 \times$ »

Non vi ha dubbio che c'è una differenza di comportamento tra le lave e le sabbie e i lapilli e che i prodotti, anche lavici, delle eruzioni precedenti manifestano una attività maggiore.

Le spiegazioni che si possono dare di questo fatto sono diverse, come abbiamo già accennato. La più semplice è che le lave attuali, esaminate alla distanza di pochi mesi da che erano state eruttate, non mostrassero attività perchè da poco tempo erano passate dallo stato liquido a quello solido, ed è noto che perdita o diminuzione di radioattività si ha per i materiali radioattivi quando si fondono o si disciolgono in un solvente. Soltanto, nel caso della lava, la radioattività non sarebbe ripresa che molto lentamente. Noi esamineremo di tanto in tanto i nostri prodotti e vedremo se, in capo a un anno o due, c'è stato un aumento nella radioattività.

Di una radioattività che cresca col crescere dell'età della lava secondo una determinata proporzione, sembra che non si possa parlare, sebbene i

[1] *Conglomerato vulcanico degli scavi di Ercolano. Studi e ricerche chimiche* del prof. Eugenio Casoria. Annali della R. Scuola superiore d'Agricoltura di Portici. Vol. VI, anno 1904.

risultati nostri non contraddicano a ciò in modo assoluto: certo i prodotti più attivi sono i più antichi, ma le esperienze sono troppo poche per stabilire anche lontanamente una relazione numerica tra l'età e le proprietà radioattive: può l'età essere un coefficiente, ma senza dubbio un altro coefficiente deve essere la natura chimica dei prodotti.

Se per prodotti analoghi la radioattività crescesse col tempo, progressivamente, per quanto con una proporzione lentissima, il fatto si riannoderebbe colle ipotesi così spesso formulate in questi ultimi tempi della trasformazione o ripristinazione delle sostanze radioattive.

Sono tutte questioni sulle quali uno studio sistematico delle radioattività dei prodotti vulcanici accompagnato dalla loro analisi chimica e mineralogica potrà portare una grande luce, ed una grande luce potrà venirne sui problemi più importanti che si connettono colla trasformazione della materia.

I nostri studi ad ogni modo ben si accordano con quelli del Lacroix [1], il quale trovò costante la composizione delle lave al principio e alla fine del parossismo e una grande analogia di composizione tra le lave attuali e quelle del 1631 e del 1872, e, ciò che più ci interessa, constatò che le scorie e i lapilli caduti sopra Ottaiano appartengono a un tipo differente da quello delle lave attuali, meno ricco in allumina e in alcali, più ricco in magnesia e in calce. Bisogna dunque ammettere, egli dice, che tutti questi materiali non sono costituiti dal magma nuovo, ma sono stati strappati al vecchio terreno e proiettati da esplosioni vulcaniche.

Sopra un altro punto richiamiamo l'attenzione di coloro che si occupano di studi di radioattività dei minerali e delle rocce, sul fatto cioè della maggiore attività dei tufi. Sopra la radioattività dei tufi riferiremo tra breve.

Ci proponiamo, coll'aiuto validissimo del prof. Matteucci, di estendere i nostri studi sulla radioattività dei prodotti vesuviani in relazione colla loro composizione chimica e colla loro età.

Fisica. — *Ricerche sperimentali sulle scariche in solenoidi con anima di ferro.* Nota preventiva del Corrispondente A. Battelli e di L. Magri.

1. In conformità delle ricerche teoriche da noi esposte in altra Nota [2], abbiamo eseguito delle esperienze sul periodo di oscillazione delle scariche attraversanti rocchetti di filo di rame muniti di anima di ferro.

Tali esperienze riguardano periodi lunghi e periodi brevi. Abbiamo ricorso per periodi brevi all'apparecchio sperimentale già descritto preceden-

(1) L. c.

(2) Rend. R. Acc. dei Lincei, vol. XV, 2° sem. 1906, pag. 153.

temente [1], per i periodi lunghi ad un altro apparato simile a quello con la sola differenza che la turbina in questo adoperata è di maggiori dimensioni e porta uno specchio di tre centimetri di diametro.

Le corrispondenti misure sono lunghe e faticose. Tutte le volte che il rocchetto è munito di nucleo di ferro, si debbono determinare sulla fotografia ad una ad una le lunghezze dei successivi semiperiodi, o almeno dei successivi periodi, ed ogni lettura deve essere riportata all'arco di cerchio. Qualche volta noi facevamo sulla stessa lastra due serie di misure: una all'immagine dell'elettrodo superiore ed una a quella dell'elettrodo inferiore; qualche altra volta — specialmente con le scariche molto smorzate — si eseguiva una sola serie di misure per ogni lastra, giovandoci dell'osservazione contemporanea fatta sulle immagini di tutti e due gli elettrodi, per determinare in modo più sicuro i successivi istanti in cui la corrente nella scarica aveva cambiato di segno.

Riportiamo qui i risultati di alcune serie.

Serie I.

2. Per queste esperienze ci siamo serviti di un condensatore a lastre di vetro della capacità di 98.100 cm. che si scaricava attraverso ad un rocchetto di filo di rame a tre strati della lunghezza di cm. 45, che aveva un coefficiente di autoinduzione di cm. 515300.

La distanza esplosiva fu sempre di mm. 5.

Il periodo di oscillazione misurato con la turbina a specchio grande, quando il rocchetto non conteneva alcun nucleo, fu di

sec. 0,0000474.

Introducendo nel rocchetto un nucleo cilindrico massiccio di rame del diametro di mm. 12 e della lunghezza di cm. 46,8, il periodo di oscillazione, come era da prevedersi, risultò assai minore, cioè:

sec. 0,0000411.

Le scariche erano in tutte e due queste condizioni così poco smorzate che le immagini non entravano nelle lastre, tanto erano lunghe; introducendo invece nel rocchetto un nucleo massiccio di acciaio della lunghezza di cm. 43,5 del diametro di mm. 12,6, la scarica diveniva smorzatissima e non si potevano misurare più di 4 mezzi periodi. Questi semiperiodi riuscirono di grandezza tra loro notevelmente diversa, ed ecco la media dei risultati di molte misure:

[1] R. Acc. delle Scienze di Torino, serie 2ª, vol. LI, p. 335 (1902).

Num. d'ord. dei semi periodi	1°	2°	3°	4°
Durata di un periodo intero (dedotto dalle misure di ogni semiper.) .	0,0000449	0,0000465	0,0000499	0,0000535

Come si vede, la scarica non ha più un regime periodico propriamente detto; i successivi mezzi periodi hanno durate continuamente crescenti col progredire della scarica. Questo fatto ci dimostra senz'altro in maniera evidente che anche in campi così rapidamente variabili il valore di μ dipende dal valore della intensità del campo.

Sul principiare della scarica i valori raggiunti dalla intensità massima della corrente sono stati in questo caso di almeno 30 ampères; l'intensità del campo è stata dunque notevole e quello strato del nucleo d'acciaio che può prender parte alla magnetizzazione è stato saturato.

Vediamo inoltre che con correnti di questa frequenza, per campi così intensi, con un diametro così grande del nucleo di ferro, ci possiamo trovare nel caso previsto dalla teoria [1] in cui si abbia il valore di L' minore del valore di L; questo ce lo mostrano in maniera evidente i due primi semiperiodi che hanno una durata notevolmente minore di quella che si aveva quando nel rocchetto non era introdotto alcun nucleo di acciaio.

In seguito, col crescere del valore di μ, per il terzo e quarto semiperiodo, abbiamo un notevole aumento di L' che diviene assai maggiore di L.

Si capisce facilmente come sostituendo al nucleo massiccio di acciaio un nucleo di fili di ferro fini, si debba sino dai primi periodi notare un notevole aumento del coefficiente di autoinduzione; difatti, sostituendo all'acciaio un nucleo di fili di ferro di cm. 0,04 di spessore, della lunghezza di cm. 46,5 e del peso di gr. 50, si hanno i seguenti valori per le durate dei successivi semiperiodi.

N. d'ord. dei semiperiodi.	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°
Durata del periodo compl. corrispond.	0,0000523	528	524	573	570	...643	688	791

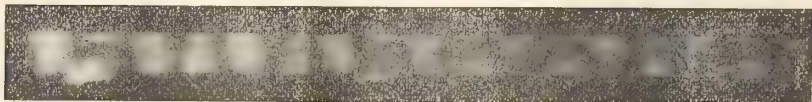
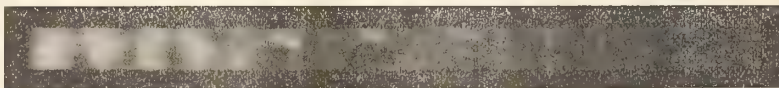
Sostituendo a questi un nucleo di fili di ferro ancora più fini, del diametro cioè di cm. 0,02, della lunghezza di cm. 49 e del peso complessivo di gr. 43, si hanno i seguenti valori del periodo:

N. d'ordine dei semiperiod. .	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8	9°	10°	11°
Durata del periodo completo corrispondente	0,0000507	510	514	543	562	584	610	...603	... 678	685	800

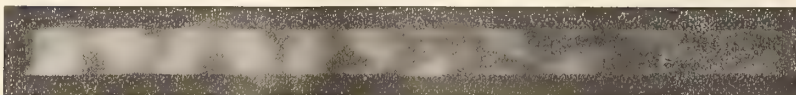
[1] Rend. R. Acc. dei Lincei, vol. XV, 2° sem. 1906, pag. 153.

Il filo fino era magneticamente assai più duro del filo grosso, e per di più, mentre la massa di ferro che prendeva parte attiva alla magnetizzazione era in questo caso maggiore, e maggiore per conseguenza era l'energia dissipata per isteresi, ciò non ostante lo smorzamento della scarica invece era assai più piccolo.

Questo ci dimostra senz'altro che, anche indipendentemente dal calore assorbito per l'isteresi, la dispersione di energia per effetto delle correnti di Foucault risulta di una grande importanza.

N. 1.

N. 2.

N. 3.

N. 4.

N. 5.

Riproduciamo qui, per maggior chiarezza, alcune delle fotografie misurate in questa prima serie.

La fotografia n. 1 è stata ottenuta senza alcun nucleo nel rocchetto; la n. 2 con l'introduzione del nucleo massiccio di rame, la n. 3 col nucleo massiccio di acciaio, la n. 4 col nucleo di fili di ferro di cm. 0,04 di spessore e la n. 5 col nucleo di cm. 0,02.

Avvertiamo che la riproduzione di queste fotografie, molto diversamente impressionate nelle varie parti dell'immagine, riesce difficile e si perdono quasi tutti i particolari che si vedono invece molto nettamente nella negativa.

Serie II.

3. Confermano perfettamenti i risultati ora riferiti le esperienze eseguite con gli stessi nuclei, con lo stesso rocchetto, con la medesima distanza esplosiva, ma con una capacità più piccola nel condensatore, uguale cioè a 67500 cm. Riportiamo senz'altro i risultati principali:

Valore del periodo quando nel rocchetto non è introdotto nucleo di sorta . . . sec. 0,0000389

Id. col nucleo massiccio di acciaio				
	N. d'ord. dei succ. semiperiodi.	1°	2°	3°
	Durata del periodo	0,0000351	402	438

Id. col fascio di fili di cm. 0,04.						
	N. d'ordine dei semiperiodi	1°	2°	3°	4°	5°
	Durata dei semiperiodi .	0,0000437	469	503	574	578

Id. col nucleo di fili di cm. 0,02										
	N. d'ordine dei semiperiodi	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°	9°
	Durata del periodo	0,0000443	..458	..475	..496	..521	..547	..600	..667	..745

In questa serie di misure, eseguite con una capacità minore della precedente, leggiamo nelle fotografie un numero più piccolo di scintille.

Come nella serie precedente, la durata del primo semiperiodo quando nel rocchetto è introdotto il nucleo di acciaio è più breve di quando non esiste nel rocchetto alcun nucleo; tanto col nucleo massiccio di acciaio quanto con gli altri nuclei, abbiamo che la durata dei successivi semiperiodi componenti la scarica va continuamente crescendo col progredire della scarica stessa.

Serie III.

4. In questa serie furono usati i due condensatori ad aria già da noi descritti [1]; soltanto essi erano stati smontati e rimontati cambiando molti dei dadetti di vetro che separavano le armature, e la nuova capacità da essi acquistata era di cm. 14310 quando erano in quantità e di cm. 3593 quando erano in cascata. In questa serie di misure furono disposti in cascata.

Ponemmo nel circuito del condensatore un solenoide di filo di rame ben isolato ad un solo strato, della lunghezza di cm. 42,3 e di un raggio medio delle spire di cm. 1,05. Ci servimmo, per le misure, della turbina a specchio piccolo già rammentata. Il periodo di oscillazione misurato ponendo in circuito il solenoide senza alcun nucleo risultò di

0,00000325 sec.

[1] Memorie della R. Acc. delle Scienze di Torino, serie 2ª, vol. LI, pag. 335 (1902).

In queste scintille, le cui immagini entravano intere sulle lastre, si contavano fino a 25 periodi completi. Abbiamo quindi voluto farci un concetto dello smorzamento che può produrre un cilindro di rame introdotto nel rocchetto; e difatti il periodo d'oscillazione, quando il solenoide conteneva un cilindro di rame del diametro di mm. 12 e di cm. 46,8 di lunghezza, si era ridotto a

0,00000261 sec.

e il numero di periodi completi che si potevano contare sulle lastre era sceso a 17, mostrandoci così chiaramente che nei materiali non magnetici le correnti di Foucault dissipano una quantità di energia sufficiente per rendere sensibile l'aumento di smorzamento nella scarica anche all'osservazione diretta della scintilla nello specchio rotante. È certo però, come del resto è immediatamente prevedibile, che esse non hanno in questo caso la importanza straordinaria che assumono per valori grandi di μ.

Abbiamo provato a misurare anche in queste fotografie ad uno ad uno i successivi periodi della scarica, e naturalmente in questo caso abbiamo trovato che il periodo restava sempre il medesimo dal principio alla fine della scarica stessa.

Abbiamo introdotto in seguito nel solenoide un nucleo di fili di acciaio dolce del diametro di cm. 0,005, della lunghezza di cm. 44,5 e del peso complessivo di gr. 30. Riportiamo qui i risultati delle singole misure, che sono state quelle che per la brevità del periodo sono riuscite le più faticose e difficili, e quelle che hanno i maggiori scostamenti dalla media.

Le difficoltà che si incontrano dipendono da cause diverse, e sono tanto più gravi quanto più corto è il tratto corrispondente a ciascuna scintillina elementare e quanto più è smorzata la scarica. Noi però non abbiamo mai trovato conveniente nelle nostre misure allontanarci da un certo valore della velocità dello specchio rotante: valore che deve tenersi in relazione con la luminosità della scintilla, con lo smorzamento e con la frequenza delle oscillazioni. Se lo specchio va troppo presto, le immagini divengono deboli e confuse; se va troppo adagio, la decomposizione non avviene bene. Se lo smorzamento è assai rapido, si hanno parti della lastra sovraesposte e conseguentemente misure incerte e difficili. Ne segue necessariamente che con periodi brevi non è possibile dilatare le immagini tanto da allungare notevolmente i tratti della lastra corrispondenti ai singoli semiperiodi: quello che si guadagna in distanza si perde in esattezza.

Quando si tratta di misure di scariche, senza ferro, poco smorzate, questi inconvenienti si avvertono meno, perchè sono compensati dal numero grande di scintilline che si possono contare; ma nel caso in cui si debba eseguire la misura ad ogni periodo, e che il periodo sia breve, questi inconvenienti si mostrano in modo molto nocivo.

Le misure che qui riportiamo sono state eseguite appunto di periodo in periodo.

Prendiamo ora dal libro delle esperienze i risultati ottenuti:

Condensatore ad aria C = cm. 3593. Distanza esplosiva mm. 5.

Solenoide solo

Valore sperimentale del periodo	0,00000327
	325
	328
	327
	324
	325
	320
	321
Valore medio	0,00000325

Solenoide con nucleo massiccio di rame

Valore sperimentale del periodo	0,00000262
	263
	260
	259
	257
	264
	259
	265
Valore medio	0,00000261

Solenoide con nucleo di fili finissimi di acciaio (peso gr. 30) diametro cm. 0,005.

N. d'ord. dei successivi periodi . . .	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°
Valori sperimentali del periodo . ,	0,00000421	...396	...463	...408	...508	...454	...569	...573
	426	377	485	413	537	—	—	—
	423	432	429	473	519	530	602	—
	378	448	435	472	502	—	—	—
	358	418	504	463	489	—	—	—
	400	413	458	482	449	525	479	538
Valori medi	0,00000401	...414	...462	...452	...501	...503	...550	...555

Solenoide con nucleo di fili di acciaio di cm. 0,005 di diam. (peso gr. 92).

N. d'ord. dei periodi	1°	2°	3°	4°
Valori sperimentali del periodo	0,00000595	...710	...1189	...1375
	596	837	981	1201
	626	835	1156	—
Valori medi.	0,00000606	...794	...1109	...1288

Come si vede, l'andamento di queste esperienze conferma pienamente le osservazioni che noi avevamo fatte a proposito delle due serie precedenti.

Serie IV.

5. Riportiamo ancora un'altra serie di misure che offre un notevole interesse.

Abbiamo avvolto su di un tubetto di vetro con filo di rame del diametro di mm. 1,45, un rocchetto a quattro strati, per una lunghezza di cm. 5, con un numero totale di spire di circa 120. In questo rocchetto si potevano introdurre due nuclei, uno di ferro dolce massiccio, di forma prismatica a sezione quadra di 5 cm. di lunghezza e di 0,55 cm. di lato; l'altro di magnetite, delle stesse dimensioni del primo, tagliato da un cristallo di questo minerale.

Naturalmente il ferro dolce presentava una permeabilità magnetica molto superiore a quella della magnetite, mentre questa aveva una resistenza elettrica molto maggiore ed era magneticamente assai dura.

Abbiamo collegato il rocchetto in parola, una volta col condensatore a lastre di vetro della capacità di cm. 98100, ed un'altra con il condensatore ad aria della capacità di cm. 14310; in tutti e due i casi abbiamo fatto avvenire le scariche misurandone nel solito modo il periodo di oscillazione, quando nel rocchetto non vi era alcun nucleo, quando vi era il ferro e quando vi era la magnetite.

La misura dei successivi mezzi periodi costituenti ogni scarica quando il rocchetto contiene il nucleo di ferro, dà in questo caso un valore appena crescente sul finire della scarica, contrariamente a quanto abbiamo visto avvenire di solito, mentre lo smorzamento è sempre molto notevole; il periodo di oscillazione risulta per la frequenza più elevata che abbiamo avuto in questa serie, nettamente *minore* quando è introdotto il ferro nel rocchetto di quando non c'è; per la frequenza più bassa risulta invece press'a poco lo stesso in tutti e due questi casi. Siamo dunque nelle condizioni previste dalla teoria (vedi nota citata a pag. 162) nelle quali l'introduzione del nucleo di ferro può notevolmente diminuire l'autoinduzione.

Se invece introduciamo la magnetite, abbiamo evidente il solito fenomeno dell'aumento graduale del periodo col progredire della scarica, e l'aumento di ciascun periodo rispetto al valore che si ha senza il nucleo di magnetite.

Riportiamo i risultati delle misure eseguite su due lastre, una delle quali era stata ottenuta col ferro nel rocchetto, l'altra con la magnetite; i valori riferiti esprimono la durata dei successivi periodi completi dedotti dalla misura di ogni mezzo periodo. In tutti e due i casi si adoperava lo stesso condensatore.

Durata dei successivi periodi di una scarica col nucleo di ferro nel rocchetto

0,0000175 ...172 ...174 ...178 ...178 ...180

col nucleo di magnetite

0,0000184 ...182 ...197 ...199 ...218 ...214

Ecco poi la media dei valori ottenuti da diverse misure:

Condensatore della capacità di cm.:	98100	14310
Durata del periodo di oscillazione senza nucleo sec.	0,0000177	0,00000652
con nucleo di ferro sec.	0,0000176	0,00000641
con nucleo di magnetite sec.	0,0000201	0,00000741

Lo smorzamento della scarica è un poco superiore col ferro che con la magnetite, mentre la magnetizzazione è molto maggiore nel secondo caso, pur essendo il materiale magneticamente molto più duro e meno permeabile; ciò è dovuto alla resistenza specifica elevata della magnetite che porta una considerevole diminuzione delle correnti di Foucault. Così queste misure ci fanno vedere quanto sia grande l'energia dissipata da correnti parassite e quale importanza abbiano sullo smorzamento.

6. Le ricerche sperimentali qui riferite sono dunque una piena conferma delle considerazioni teoriche da noi esposte nella citata Nota; esse inoltre mostrano con evidenza che quando abbiamo il ferro nel rocchetto, la scarica cessa di essere un fenomeno periodico e la durata delle successive oscillazioni aumenta col procedere della scarica e cioè col diminuire della intensità del campo magnetizzante. In altre parole, in questi campi magnetici rapidamente variabili, la dipendenza di μ dalla forza magnetizzante ha un andamento analogo a quello che si ha per variazioni lente del campo. Questi notevoli mutamenti di periodo che riscontriamo in una scarica stessa, sono una chiara conferma di quanto abbiamo esposto nel riferire lo studio della scarica in fili di ferro.

In queste nostre esperienze abbiamo nettamente separati gli effetti della magnetizzazione del ferro da quelli delle correnti di Foucault, e abbiamo mostrato come si possano scegliere opportunamente le condizioni sperimentali in modo da avere prevalente l'uno o l'altro di questi effetti.

Dal materiale sperimentale raccolto si potrebbe passare alla determinazione sperimentale del valore di μ. Per altro avvertiamo che mentre queste ricerche si sono ottimamente prestate ad accrescere e a render chiare ed esatte le nostre cognizioni sul modo col quale avviene la scarica quando nel campo magnetico da essa generato si trova del ferro, esse invece offrono una strada indiretta e complicata per passare dal valore del periodo a

quello di μ; e ad ogni modo non portano che alla determinazione di un valore medio.

Per lo studio di μ abbiamo però istituito ricerche in cui si determinano direttamente i cicli di magnetizzazione; riferiremo prossimamente sui principali risultati ottenuti.

Matematica. — *Sui covarianti angolari di una forma differenziale di ordine superiore.* Nota del Corrispondente Ernesto Pascal.

La denominazione di *covariante angolare* che mi piace di introdurre per una certa classe di covarianti di una forma differenziale, non ha altra ragione che una reminiscenza relativa alle forme differenziali quadratiche, per le quali si conosce un covariante bilineare che, nella interpretazione geometrica di quelle forme, corrisponde al numeratore dell'espressione introdotta dal Beltrami come *coseno dell'angolo* di due direzioni.

Per i casi più complessi che quelli delle ordinarie forme differenziali quadratiche, l'interpretazione geometrica della detta classe di covarianti ci sfugge, ma non sarà ciononpertanto inopportuno conservare la denominazione, la quale servirà a rammentarne immediatamente l'origine.

Le considerazioni che svilupperò in questa breve Nota sono semplicissime, ma non perciò esse mi sembrano meno degne di essere rilevate.

Per una forma differenziale quadratica

$$\sum_{ij} X_{ij}\, dx_i\, dx_j \tag{1}$$

è *covariante* la forma

$$\sum_{ij} X_{ij}\, dx_i\, \delta x_j \tag{2}$$

dove con δx_j si indica una serie di differenziali cogredienti ai dx_j.

Se consideriamo, invece della forma differenziale quadratica, la forma completa di 2° ordine:

$$\sum_i X_i\, d^2x_i + \sum_{ij} X_{ij}\, dx_i\, dx_j\,, \tag{3}$$

è facile verificare che è covariante l'espressione

$$\sum_i X_i\, \delta dx_i + \sum_{ij} X_{ij}\, dx_i\, \delta x_j \tag{4}$$

formata anch'essa mediante i due simboli differenziali d e δ; scambiando

fra loro questi due, se non se ne ammette la permutabilità, si ha un'altra espressione covariante.

Con una trasformazione di variabili i coefficienti di (3) si trasformano colle formole:

$$(5)\qquad X_i=\sum_h Y_h\frac{\partial y_h}{\partial x_i}\quad,\quad X_{ij}=\sum_{hk}Y_{hk}\frac{\partial y_h}{\partial x_i}\frac{\partial y_k}{\partial x_j}+\sum_h Y_h\frac{\partial^2 y_h}{\partial x_i\,\partial x_j}$$

mentre si ha:

$$(6)\qquad dx_i=\sum_l\frac{\partial x_i}{\partial y_l}dy_l\quad,\quad \delta dx_i=\sum_{lt}\frac{\partial^2 x_i}{\partial y_l\,\partial y_t}dy_l\,\delta y_t+\sum_l\frac{\partial x_i}{\partial y_l}\delta dy_l$$

onde sostituendo in (4) e osservando che

$$\sum_i\frac{\partial y_h}{\partial x_i}\frac{\partial x_i}{\partial y_l}$$

è eguale a 1 solo se $l=h$ ed è zero in ogni caso e che

$$\sum_i\frac{\partial y_h}{\partial x_i}\frac{\partial^2 x_i}{\partial y_l\,\partial y_t}+\sum_{ij}\frac{\partial^2 y_h}{\partial x_i\,\partial x_j}\frac{\partial x_i}{\partial y_l}\frac{\partial x_j}{\partial y_t}=0$$

si ottiene

$$\sum_h Y_h\,\delta dy_h+\sum_{hk}Y_{hk}\,dy_h\,\delta y_k$$

il che dimostra la covarianza di (4).

Ora ci domandiamo: per una forma differenziale generale di ordine r, di quelle considerate ripetutamente in altri miei precedenti lavori:

$$(7)\qquad \sum_{m=1}^{r}\sum_j X_{j_1\dots j_m}\,\delta^{(r)}_{j_1\dots j_m},$$

qual'è l'estensione dei covarianti (4)?

Ricordiamo cosa sono e come sono formate le espressioni differenziali δ. Esse sono i coefficienti delle derivate di f nello sviluppo del differenziale r^{mo} di f stessa; la loro espressione l'abbiamo già trovata nei nostri precedenti lavori ed è

$$(8)\qquad \frac{1}{m!}S_j\sum_i\frac{r!}{i_1!\dots i_m!\,\mu_1!\dots\mu_s!}\,d^{i_1}x_{j_1}\dots d^{i_m}x_{j_m}$$

in cui il $\sum_i$ si estende a tutti i valori delle i interi positivi maggiori di zero per cui sia

$$i_1+\dots+i_m=r,$$

e $\mu_1 \ldots \mu_s$ indicano in generale quante delle i sono eguali rispettivamente ad $i_1 \ldots i_s$ (le sole fra le i che si suppongano fra loro diverse); infine S_j indica la somma dei risultati ottenuti presentando le j in tutti gli $m!$ modi possibili fra loro. In tal modo $m!\,\delta^{(r)}_{j_1 \ldots j_m}$ risulta simmetrico nelle j, e viene a rappresentare la somma di tutti i coefficienti dei termini contenenti la derivata

$$\frac{\partial^m f}{\partial x_{j_1} \ldots \partial x_{j_m}} \tag{9}$$

nello sviluppo generale di $d^r f$.

Ma supponiamo che invece di un solo simbolo differenziale d se ne considerino r *diversi* e si indichino con

$$d_1\,,\, d_2\,,\, \ldots\, d_r$$

che si applichino successivamente alla f formando

$$d_r\, d_{r-1} \ldots d_2\, d_1 \,.\, f\,, \tag{10}$$

invece di $d^r f$.

Come si esprimerà lo sviluppo di (10)? Da ogni termine di $d^r f$ come si potrà dedurre ogni termine di (10)?

La considerazione di ciò diventerà più facile senza mutare nella sua sostanza, se invece di immaginare diversi fra loro gli indici j li immaginiamo tutti fra loro eguali, e per un momento sopprimiamo l'indice alle x.

Evidentemente in luogo di ogni termine

$$\frac{r!}{i_1! \ldots \mu_1! \ldots}\, d^{i_1} x \ldots d^{i_m} x \quad , \qquad \left(\sum_{\rho=1}^{m} i_s = r\right) \tag{11}$$

si otterrà la somma di tutti quelli ricavati nel seguente modo: degli r simboli d fra loro diversi scegliamone prima un gruppo di i_1 di essi, distribuiamoli cogli indici in ordine decrescente come in (10) e anteponiamoli alla x_{j_1}; indi i_2 dei restanti ordinati come in (10) e anteponiamoli a x_{j_2}, e così di seguito.

Facciamo in tutti i modi possibili *fra loro diversi* questa distribuzione degli r simboli d; e facciamo la somma di tutti i termini ottenuti; questa somma composta esattamente di $\frac{r!}{i_1! \ldots \mu_1! \ldots}$ termini starà al posto della (11); se le d diventano tutte eguali, questa somma diventa la (11).

Dopo ciò si comprende come, posto lo sviluppo del differenziale (10) sotto la forma

$$\sum_{m=1}^{r} \sum_{j_1 \ldots j_m} \frac{\partial^m f}{\partial x_{j_1} \ldots \partial x_{j_m}}\, \Delta^{(r)}_{j_1 \ldots j_m}\,, \tag{12}$$

la $\Delta^{(r)}_{j_1 \dots j_m}$ si formi dalla $\delta^{(r)}_{j_1 \dots j_m}$ operando su ciascun termine di questo in modo analogo a quanto si è operato su (11).

Così per $r = 2$ è:

$$\Delta^{(2)}_j = d_2\, d_1\, x_j \quad , \quad \Delta^{(2)}_{j_1 j_2} = \frac{1}{2}\, \mathrm{S}_j\, d_1\, x_{j_1}\, d_2\, x_{j_2} ,$$

e per $r = 3$ è:

$$\Delta^{(3)}_j = d_3\, d_2\, d_1\, x_j \ ,$$

$$\Delta^{(3)}_{j_1 j_2} = \frac{1}{2}\, \mathrm{S}_j \left[d_2\, d_1\, x_{j_1}\, d_3\, x_{j_2} + d_3\, d_2\, x_{j_1}\, d_1\, x_{j_2} + d_3\, d_1\, x_{j_1}\, d_2\, x_{j_2} \right]$$

$$\Delta^{(3)}_{j_1 j_2 j_3} = \frac{1}{6}\, \mathrm{S}_j\, d_3\, x_{j_1}\, d_2\, x_{j_2}\, d_1\, x_{j_3} \ .$$

Se ora consideriamo insieme alla (7) la espressione:

$$\sum_{m=1}^{s} \sum_j \mathrm{X}_{j_1 \dots j_m}\, \Delta^{(s)}_{j_1 \dots j_m} , \qquad (s \leq r) \tag{13}$$

i coefficienti di questa, con una trasformazione di variabili, si trasformano precisamente come i coefficienti della (7), perchè facilmente si vede che sia gli uni che gli altri si trasformano come le derivate parziali (9) di f [1].

Di qui ne viene che (13) per qualunque $s \leq r$ rappresenta un covariante di (7), e similmente saranno covarianti di (7) quelle altre espressioni ottenute da (13) facendo identici fra loro alcuni dei simboli differenziali d.

Se nella (7) i coefficienti a $1, 2, \dots \mu - 1$ indici si suppongono zero, il che porta che il sommatorio rispetto ad m in (7) si estenda da μ ad r (specializzazioni che sono di carattere invariantivo perchè allora la forma di (7) si conserva colla trasformazione di variabili) anche da μ ad r deve estendersi il sommatorio rispetto ad m nella (13).

Tutte queste espressioni (13), delle quali le prime sono quelle rappresentate da (2) e (4), le chiameremo, per distinguerle, e per la ragione detta in principio, i *covarianti angolari* della forma differenziale di ordine qualunque, senza la pretesa di dare con ciò ad esse alcun significato geometrico.

[1] V. la mia Nota: *Su di un invariante simultaneo* ecc. Rendiconti Ist. Lomb. (2), t. XXXV, 1902, pp. 691-700.

Matematica. — *Sopra le funzioni che hanno derivata in ogni punto.* Nota di Beppo Levi, presentata dal Socio C. Segre.

Nei numeri 5-7 della mia Nota *Sulle funzioni derivate*, pubblicata in questi Rendiconti, vol. XV, 1° sem., pag. 674, mi sono occupato brevemente delle proprietà che ad una funzione conseguono dall'ipotesi che essa abbia derivata determinata — finita od infinita — in ogni punto. A quelle osservazioni voglio aggiungere alcuni sviluppi che non mi paiono privi d'interesse.

1. Premetterò il lemma seguente:

Se una funzione continua $f(x)$ è tale che in tutti i segmenti dell'aggregato complementare ad un certo aggregato perfetto non denso T *ha rapporto incrementale* $\leq \alpha$ (α *essendo un numero finito arbitrariamente assegnato*), *esiste in* T *un aggregato denso di punti in cui una derivata a sinistra di $f(x)$ è $\leq \alpha + \eta$, qualunque sia il numero positivo assegnato η.*

Sia invero S l'aggregato dei segmenti complementari a T e sia $m \dots n$ $(m < n)$ un segmento di S: si ha, per ipotesi, $r[f(x), m, n] \leq \alpha$; per la continuità di $f(x)$ esiste quindi un p tale che, qualunque sia $q < p$, $r[f(x), m, n + q] \leq \alpha + \eta$. Poichè, per ipotesi, T è non denso, in $n \dots n + p$ esistono segmenti di S, e perchè T è perfetto, esistono di questi segmenti interamente contenuti in tale intervallo. Sia $m_1 \dots n_1$ uno di questi segmenti (onde $m < n < m_1 < n_1 < n + p$); esisterà un numero p_1 tale che, qualunque sia $q_1 < p_1$, $r[f(x), m_1, n_1 + q_1] \leq \alpha + \eta$. Sia $n_1 + p_1'$ un numero qualunque $> n_1$ e minore di ciascuno dei numeri $n_1 + p_1, n + p$. Nell'intervallo $n_1 \dots n_1 + p_1'$ esisteranno ancora segmenti di S, e sia $m_2 \dots n_2$ uno di essi: sia ancora p_2 un numero tale che, qualunque sia $q_2 < p_2$, $r[f(x), m_2, n_2 + q_2] \leq \alpha + \eta$ e sia $n_2 + p_2' \leq (n + p, n_1 + p_1, n_2 + p_2)$.

Proseguendo in questa costruzione si determinerà una successione illimitata di intervalli $m \dots n + p, m_1 \dots n_1 + p_1', m_2 \dots n_2 + p_2', \dots$ contenuti ciascuno nei precedenti; e le loro ampiezze, a cominciare dal secondo sono rispettivamente minori di $p_1, p_1', \dots$ e si può quindi supporre tendano a 0, valendosi dell'arbitrarietà di questi numeri. Questi segmenti avranno quindi un punto limite l interno a tutti e si avrà perciò

$$r[f(x), m_i, l] \leq \alpha + \eta.$$

I punti m_i si avvicinano indefinitamente ad l; quindi una derivata a sinistra di $f(x)$ in l sarà certo $\leq \alpha + \eta$. D'altra parte si osservi che: 1°. l è

punto limite degli estremi n, n_1, n_2 ... di segmenti di S; quindi appartiene a T. 2°. Si ha $l - n < p$ e p si può assumere piccolo a piacere; quindi ogni estremo destro n di segmenti di S è limite di punti l; siccome i punti n costituiscono un aggregato denso in T, lo stesso avverrà dei punti l.

Evidentemente il ragionamento si può ripetere per dimostrare l'analoga proposizione per le derivate a destra; ma si può fare di più: determinato p e $m_1 \dots n_1$ come sopra si disse, si scelga r_1 tale che $n < m_1 - r_1 < m_1$ e che, qualunque sia $s_1 < r_1$ sia $r[f(x), m_1 - s_1, n_1] \leq \alpha + \eta$; poi si scelga il segmento $m_2 \dots n_2$ di S nell'intervallo $m_1 - r_1 \dots m_1$ e si determini p_2 in modo che $n_2 < n_2 + p_2 < m_1$ e che, qualunque sia $q_2 < p_2$, sia $r[f(x), m_2, n_2 + q_2] \leq \alpha + \eta$. E così si prosegua prendendo i punti $n + p$, $n_2 + p_2$, $n_4 + p_4$ ... rispettivamente a destra dei punti $n\, n_2\, n_4$ ... e i punti $m_1 - r_1$, $m_3 - r_3$, ... rispettivamente a sinistra di m_1, m_3, ... I segmenti $m \dots n + p$, $m_1 - r_1 \dots n_1$, $m_2 \dots n_2 + p_2$, $m_3 - r_3 \dots n_3$, ... avranno ancora un punto limite l' per cui sarà

$$r[f(x), m_{2i}, l'] \leq \alpha + \eta \qquad r[f(x), l', n_{2i+1}] \leq \alpha + \eta .$$

Nel punto l' sarà quindi $\leq \alpha + \eta$ tanto una almeno delle derivate a sinistra quanto una almeno delle derivate a destra. Così:

Nelle stesse ipotesi dell'enunciato precedente esiste pure in T *un aggregato denso di punti in cui una almeno delle derivate così a destra come a sinistra è* $\leq \alpha + \eta$.

Il numero η *si può anche supporre* $= 0$. Basterà infatti, nei precedenti ragionamenti, considerare al luogo del numero fisso η una successione di numeri η, η_1, η_2 ... tali che $\lim_{i=\infty} \eta_i = 0$ e supporre i successivi rapporti incrementali minori rispettivamente di $\alpha + \eta$, $\alpha + \eta_1$, $\alpha + \eta_2$, ... [1].

2. In forza di questo lemma si può enunciare che:

Se una funzione continua $f(x)$ *ha derivata determinata in ogni punto, l'aggregato dei punti in cui tal derivata v le* $+\infty$ *non può esser denso in un aggregato perfetto* T, *complementare ad un aggregato di segmenti in cui il rapporto incrementale di* $f(x)$ *sia* $\leq \alpha$, *dove* α *è un numero finito arbitrario.*

Infatti in T sarebbe pur denso un aggregato di punti in cui la derivata di $f(x)$ sarebbe $\leq \alpha$: in tutti i punti di T l'oscillazione della derivata,

[1] Facile corollario di questa proposizione è che *se* $f(x)$ *è una funzione continua costante a tratti, nell'aggregato complementare dei tratti di invariabilità di* $f(x)$ *è denso un aggregato di punti in cui una almeno delle derivate a destra e a sinistra della funzione è minore d'un numero positivo arbitrariamente assegnato,* ed anche *è precisamente nulla* (Cfr. Schoenflies, *Bericht ü. die Mengenlehre*, pag. 169, dove il risultato è ottenuto con procedimento del tutto differente).

rapporto a T sarebbe quindi $= +\infty$. Ora ciò è assurdo, perchè essa derivata è una funzione della 1ª classe del Baire.

3. Possiamo dedurre di qui che:

L'aggregato dei punti in cui una funzione continua $f(x)$ avente derivata determinata ovunque ha derivata infinita ha misura nulla [1].

Si supponga infatti che l'aggregato A dei punti in cui $f'(x) = +\infty$ abbia misura $\mu > 0$. Sia λ la misura dell'intervallo totale in cui la funzione si considera; fissato arbitrariamente un $\mu' > 0$ e $< \mu$ si può determinare un aggregato S' di segmenti contenenti *nel loro interno* tutti i punti dell'aggregato complementare di A ed avente misura $\leq \lambda - \mu'$. L'aggregato perfetto A' complementare a questo aggregato di segmenti è interamente contenuto in A; quindi in esso $f'(x) = +\infty$. La sua misura è $\leq \mu'$

Si ordinino i segmenti di S' in un ordine determinato: se per uno di essi avviene che esso sia contenuto in un intervallo tale che la parte di A' contenutavi abbia misura nulla, gli estremi destro e sinistro d'un tale intervallo saranno estremi destro e sinistro rispettivamente di segmenti di S' ovvero sono punti di condensazione di questi estremi; cosicchè, considerando ordinatamente, nell'ordine prestabilito, questi segmenti si potranno rinchiudere nei segmenti di un altro aggregato di segmenti S, tale che l'aggregato complementare T è interamente contenuto in A', ha la misura μ' di A' e la parte di esso contenuta in un intervallo qualsiasi non ha mai misura nulla.

Fra i segmenti di S *ve n'ha infiniti in cui il rapporto incrementale di $f(x)$ è < 0; e precisamente gli estremi di questi segmenti formano un aggregato denso in* T.

Si supponga infatti che così non fosse e sia $\alpha \dots \beta$ un intervallo contenente punti di T e tale che il rapporto incrementale di $f(x)$ in ogni segmento di S contenuto in esso sia > 0. Sia $f(\beta) - f(\alpha) = I$ e sia ν (certo > 0) la misura della parte di T contenuta in $\alpha \dots \beta$. Sia π il primo punto di T seguente α (interno ad $\alpha \dots \beta$) e sia $\pi \dots \pi + \chi$ un qualunque intervallo interno ad $\alpha \dots \beta$ tale che $r[f(x), \pi, \pi + \chi] > \frac{I}{\nu}$ e che $\pi + \chi$ sia estremo sinistro d'un segmento S. Sia π_1 il primo punto di T interno ad $\alpha \dots \beta$ e seguente $\pi + \chi$; si operi sopra π_1 come or ora sopra π, e così si prosegua sui punti $\pi_2, \pi_3, \dots$ successivamente ottenuti e sui loro punti li-

[1] È facile vedere che, al contrario, questo aggregato potrebbe avere misura finita qualunque se la funzione non avesse derivata in ogni punto.

Avvicinando questa proposizione a quella enunciata nel n. 2 della Nota sopra citata si potrà dire che: *condizione necessaria e sufficiente perchè una funzione avente derivata ovunque sia — a meno d'una costante — l'integrale indefinito* (*nel senso del Lebesgue*) *della propria derivata è che questo integrale esista e che abbia misura nulla l'aggregato dei valori della funzione in ogni aggregato di punti di misura nulla* (Cfr. il n. 6 della Nota presente).

miti, qualora qualche successione di questi punti si condensasse verso un punto interno ad $\alpha \ldots \beta$. Si determinerà una serie di segmenti (1) contenenti nel loro interno la parte di T interna ad $\alpha \ldots \beta$ ed i cui segmenti complementari appartengono tutti ad S. La misura totale di questi segmenti sarà $> \nu$; quindi la somma degli incrementi di $f(x)$ in essi è $> \frac{\mathrm{I}}{\nu}\nu = \mathrm{I}$: se in tutti i segmenti di S interni ad $\alpha \ldots \beta$ l'incremento di $f(x)$ fosse > 0, sarebbe $f(\beta) - f(\alpha) > \mathrm{I}$, contro l'ipotesi.

Si applichi allora il ragionamento del n. 1 scegliendo sempre i segmenti $m_i \ldots n_i$ fra quelli in cui il rapporto incrementale di $f(x)$ è ≤ 0: si giungerà alla contraddizione già rilevata al n. 2 (con $\alpha = 0$). Così è provata la nostra proposizione.

4. Se ora si riprende la proposizione dimostrata nel n. 6 della mia Nota sopra citata, si vede che:

La differenza di due funzioni aventi la stessa derivata in ogni punto non può aver derivata in ogni punto senza ridursi ad una costante.

Per vero se due funzioni hanno derivata, e precisamente la stessa derivata in ogni punto, la loro differenza ha derivata in tutti i punti che non appartengono all'aggregato dei punti in cui la derivata data assume i valori $\pm\infty$; in questi punti poi la derivata può esistere o non, esser finita od infinita: ma per la proposizione ora dimostrata questo aggregato ha misura nulla; se allora si suppone che anche in essi la differenza considerata abbia derivata, si può applicare la proposizione del citato n. 6 della Nota precedente e concludere che tal derivata della differenza è nulla in ogni punto.

In altri termini:

Se una funzione ha derivata in ogni punto, essa è determinata dai valori della derivata, a meno di una costante o di una funzione $\varphi(x)$ *che non ha derivata in ogni punto* (2).

È facile vedere che la funzione $\varphi(x)$ non può nemmeno soddisfare alle condizioni — più larghe di quella di aver derivata — che sia, per ogni x,

$$\lim_{h=0} \frac{\varphi(x+h) - 2\varphi(x) + \varphi(x-h)}{h} = 0$$

e che esista una successione di numeri $h_1\, h_2 \ldots$ decrescenti e tendenti a 0 tali che esista, per ogni x, il $\lim\limits_{i=\infty} r[\varphi(x), x, x+h_i]$ (3).

(1) Questo ragionamento ha grande affinità con quello discusso nella mia Nota: *Ancora alcune osservazioni sulle funzioni derivate* (Questi Rendiconti, questo volume) e, in qualche piccolo particolare, può essere regolarizzato imitando i ragionamenti di quella Nota.

(2) Inesattamente quindi al n. 5 della Nota citata si afferma che la funzione è determinata dalla sua derivata, a meno d'una costante.

(3) Infatti dalla relazione $\lim\limits_{h=0} \frac{\varphi(x+h) - 2\varphi(x) + \varphi(x-h)}{h} = 0$ segue anzitutto

5. Le osservazioni dei numeri precedenti indicano come si possa costruire in un determinato intervallo $a \dots b$ una funzione avente derivata in ogni punto, e derivata infinita nei punti di un determinato aggregato G, perfetto di misura nulla.

Sia cioè S l'aggregato dei segmenti complementari di G; si ordinino i segmenti di S in una serie semplicemente infinita (che si può, per fissare le idee, supporre disposta secondo le lunghezze crescenti) e a ciascun segmento s_i della serie si faccia corrispondere un numero positivo a_i in modo che, detta σ_i la lunghezza di s_i e A un numero finito arbitrariamente assegnato, sia

$$\lim_{i=\infty} \frac{a_i}{\sigma_i} = +\infty \qquad \sum a_i \leq \mathrm{A} \ (^1).$$

In ciascun intervallo s_i si definisca quindi una funzione continua, derivabile, avente derivata infinita negli estremi dell' intervallo (e che per semplicità si potrà supporre monotona) e che nell' intervallo medesimo assuma l' incremento a_i. In ogni punto dell'aggregato S risulterà definita una funzione $f(x)$, derivata della funzione considerata nell' intervallo cui il punto

---

che la funzione $\varphi(x)$ soddisfa al teorema della media: *se in un certo intervallo $\alpha \dots \beta$ il rapporto incrementale della funzione è k, esiste nell'intervallo almeno un punto in cui la funzione ha derivata, e precisamente uguale a k* (Cfr. Harnack, Math. Ann. 23, pag. 249, *Lehrsatz 6*): dalla relazione medesima segue inoltre che le derivate a destra e le derivate a sinistra della $\varphi(x)$ sono uguali in ogni punto. È facile allora vedere che si può ripetere il ragionamento con cui si stabilisce, per le funzioni aventi derivata ovunque, il teorema del Darboux (V. p. es. Lebesgue, *Leçons sur l'intégration*, Paris, 1904, pag. 89) e dire che: *se* A *e* B *sono numeri compresi fra le derivate superiore ed inferiore di $\varphi(x)$ rispettivamente nei punti α, β, esiste nell'intervallo $\alpha \dots \beta$ almeno un punto in cui $\varphi(x)$ ha derivata e precisamente derivata uguale ad un numero* C *arbitrariamente assegnato fra* A *e* B. Si consideri allora la funzione di 1ª classe del Baire $\lim_{i=\infty} r[\varphi(x)\, x\, x+h_i]$: ad essa, dopo le cose precedenti, si applicano tutti i ragionamenti del n. 6 della mia Nota già citata, onde si può concludere che in ogni punto $\lim_{i=\infty} r[\varphi(x)\, x\, x+h_i] = 0$, e quindi la derivata di $\varphi(x)$ è nulla in ogni punto ove essa esiste. Ravvicinando questo fatto alla generalizzazione ora ricordata del teorema del Darboux si conclude che in ogni punto $\varphi(x)$ ha derivata nulla.

(1) Basterà, per es., scomporre la $\sum_1^\infty \sigma_i$ in somme parziali $\sum_{i=m_\alpha}^{i=m_{\alpha+1}} \sigma_i$ in modo che, posto

$$\sum_1^\infty \sigma_i = \sum_{\alpha=1}^{\alpha=j} \sum_{i=m_\alpha}^{i=m_{\alpha+1}} \sigma_i + \mathrm{R}_{j+1}, \quad \text{sia per ogni } j \sum_{i=m_{j+1}}^{i=m_{j+2}} \sigma_i > \frac{1}{2} \mathrm{R}_{j+1}$$

e assumere quindi $a_i = \frac{\mathrm{A}}{2(b-a)} \cdot \left(\frac{3}{2}\right)^{\alpha-1} \sigma_i$ per tutti gli i compresi fra m_α e $m_{\alpha+1}$.

appartiene. Si completi la definizione di $f(x)$ ponendola $=+\infty$ nei punti di G e si ponga infine

$$F(x)=\int_a^x f(x)\,dx\,.$$

Sarà $F(a)=0$, $F(b)=\sum a_i \leq A$; inoltre $F(x)$ sarà monotona e quindi, per ogni x, $F(x) \leq A$; infine

$$r[F(x)\,,x\,,x+h]=\frac{1}{h}\int_x^{x+h} f(x)\,dx\,.$$

Se allora esiste un h_1 tale che l'intervallo $x \dots x+h_1$ sia interamente contenuto in un segmento s_i, è evidentemente

$$\lim_{h=0} r[F(x)\,,x\,,x+h]=f(x)\,;$$

se invece un tale h_1 non esiste, si chiamino generalmente s_t gli s_i appartenenti ad $x \dots x+h$; sarà

$$\int_x^{x+h} f(x)\,dx=\sum_t a_t=\sum_t \frac{a_t}{\sigma_t}\sigma_t$$

ed

$$h=\sum_t \sigma_t\,.$$

Quindi il valore di $r[F(x)\,,x\,,x+h]$ sarà maggiore del minimo valore dei rapporti $\frac{a_t}{\sigma_t}$; diminuendo h diminuiscono i σ_t e cresce quindi indefinitamente il loro posto nella serie dei σ_i; quindi, per h sufficientemente piccolo, il minimo nominato di $\frac{a_t}{\sigma_t}$ diviene grande a piacere e

$$\lim_{h=0} r[F(x)\,,x\,,x+h]=+\infty=f(x)\,.$$

Ugualmente si ragiona nel calcolo del $\lim r[F(x)\,,x\,,x-h]$.

In ogni punto adunque la funzione $F(x)$ ha per derivata $f(x)$.

6. Basta ora aggiungere alla funzione $F(x)$ una funzione (del tipo di quelle dell'Harnack) [1] costante a tratti nei segmenti s_i, per ottenere un'altra funzione avente ancora derivata in ogni punto, e la stessa derivata di $F(x)$, ma non identica a questa. E la nuova funzione potrà avere nell'intervallo $a \dots b$ un incremento arbitrario mentre, assumendo A sufficientemente piccolo, si potrà supporre che l'integrale della sua derivata sia piccolo a piacere [2].

[1] Harnack, *Math. Ann.* 24, p. 227-230; Schoenflies, *Bericht ü. die Mengenlehre*, Jahresberichte d. d. Math.-Verein. 8-1900, p. 171.

[2] Si deduce l'indipendenza delle due condizioni enunciate nella nota al n. 3 come necessarie e sufficienti per la validità del teorema fondamentale del calcolo integrale, nel caso di funzioni aventi derivata ovunque.

Fisica matematica. — *Sull'induzione magnetica.* Nota del dott. LUCIANO ORLANDO, presentata dal Corrispondente T. LEVI-CIVITA.

Un caso notevole d'integrazione della Δ_2 si presenta nel problema dell'induzione magnetica per i corpi isotropi (¹).

Noi supponiamo che un corpo magnetico isotropo S, limitato da una superficie σ, sia posto in un campo magnetico del quale la nota funzione W rappresenti la funzione potenziale. Sia k una costante positiva, che esprime il coefficiente di magnetizzazione del corpo S. Il problema di determinare la magnetizzazione, assunta da S in queste circostanze, si traduce analiticamente in quello di determinare un integrale φ della $\Delta_2 \varphi = 0$, che verifichi anche l'equazione

$$W + \varphi - k \int \frac{d\varphi}{dn} \frac{1}{r} d\sigma = 0 ; \tag{1}$$

dove il simbolo $\frac{d}{dn}$ rappresenta la derivata sulla normale, volta verso l'interno di S; l'integrale si estende a tutta la superficie; e la grandezza $r = \sqrt{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 + (z - z_0)^2}$ denota l'intervallo fra il polo A_0, di coordinate x_0, y_0, z_0, nel quale si cerca di determinare la funzione φ, e un altro punto A, di coordinate x, y, z, che qui varia sulla superficie σ.

Noi vogliamo restringerci a quei campi S dei quali la superficie σ non presenti concavità; ma non omettiamo peraltro dal nostro studio il caso che tale superficie σ possa presentare facce piane, così disposte che il piano di ognuna di queste facce lasci tutto da una parte il campo S. Tenendo tale ipotesi, che lascia ancora una grandissima libertà alla forma del campo S, noi vogliamo, in un arbitrario polo A_0, di coordinate x_0, y_0, z_0, contenuto in questo campo, determinare $\varphi(x_0, y_0, z_0)$.

Un notissimo teorema lascia scrivere la formula

$$4\pi\varphi = \int \left(\frac{d\frac{1}{r}}{dn} - \frac{d\varphi}{dn} \frac{1}{r} \right) d\sigma , \tag{2}$$

(¹) Il prof. Boggio in una sua Nota pubblicata nei Rendiconti di Parigi, e poi tradotta in italiano nel Nuovo Cimento, marzo 1906, risolve per integrali definiti, con molta eleganza, preferibile di certo alla pesantezza di questo nostro metodo, il problema dell'induzione magnetica per la sfera isotropa. Rimandiamo il lettore alle indicazioni ivi contenute sui notevoli lavori del Somigliana a proposito dello stesso tema. I due Autori hanno, nel caso della sfera, espresso la funzione φ per integrali definiti.

valida per ogni funzione φ, regolare in S, e soggetta ivi alla condizione $\Delta_2 \varphi = 0$. Da (2) si ricava

$$- k \int \frac{d\varphi}{dn} \frac{1}{r} d\sigma = 4\pi k \varphi - k \int \varphi \frac{d\frac{1}{r}}{dn} d\sigma .$$

Sostituendo in (1), otteniamo subito

$$\varphi(x_0, y_0, z_0) = - \frac{W(x_0, y_0, z_0)}{4\pi k + 1} + \frac{k}{4\pi k + 1} \int \varphi(x, y, z) \frac{d\frac{1}{r}}{dn} d\sigma . \tag{3}$$

Quest'*equazione integrale* rientra in quelle che si possono integrare coi metodi di Volterra, Fredholm, Hilbert; ma è più semplice un metodo di approssimazioni successive, che ora qui indicheremo, il quale ci darà, in ogni successiva approssimazione, chiara idea del corrispondente errore.

Osserviamo intanto che φ deve essere una funzione finita, e che, anche in modo molto grossolano, si può sempre stabilire un criterio per determinare un numero Φ, che non sia superato da alcun valore di $|\varphi|$, fra quelli che $|\varphi|$ può acquistare sopra σ. Il numero $\frac{k}{4\pi k + 1}$ può, poi, scriversi $\frac{\alpha}{4\pi}$, dove α è un numero positivo fisso < 1. Oltre a ciò l'integrale

$$\int \frac{d\frac{1}{r}}{dn} d\sigma = \int \left| \frac{d\frac{1}{r}}{dn} \right| d\sigma$$

rappresenta l'angolo visuale della superficie σ da A_0, perciò non supera certamente 4π. Da tutte queste osservazioni, si deduce subito che il modulo dell'espressione

$$\frac{k}{4\pi k + 1} \int \varphi(x, y, z) \frac{d\frac{1}{r}}{dn} d\sigma$$

non supera $\alpha\Phi$, dove dunque α rappresenta un numero positivo fisso < 1.

Se ora poniamo semplicemente

$$\varphi(x_0, y_0, z_0) + \varepsilon_1(x_0, y_0, z_0) = - \frac{W(x_0, y_0, z_0)}{4\pi k + 1}, \tag{a}$$

invece di (3), l'errore $|\varepsilon_1|$, che così facciamo nella determinazione di $\varphi(x_0, y_0, z_0)$ non supera $\alpha\Phi$. Vale evidentemente la formula

$$\varepsilon_1(x_0, y_0, z_0) = \frac{k}{4\pi k + 1} \int \varphi(x, y, z) \frac{d\frac{1}{r}}{dn} d\sigma ,$$

della quale il secondo membro contiene la funzione incognita φ.

Se poi poniamo

$$(4) \qquad \varphi(x_0, y_0, z_0) + \varepsilon_2(x_0, y_0, z_0) = -\frac{W(x_0, y_0, z_0)}{4\pi k + 1}$$

$$+ \frac{k}{4\pi k + 1} \int [\varphi(x, y, z) + \varepsilon_1(x, y, z)] \frac{d\frac{1}{r}}{dn} d\sigma,$$

il secondo membro di questa formula è noto; e ragioni analoghe alle precedenti mostreranno che l'errore $|\varepsilon_2|$, che si commette ora nella determinazione di $\varphi(x_0, y_0, z_0)$, non supera $\alpha^2\Phi$. Vale evidentemente la formula

$$\varepsilon_2(x_0, y_0, z_0) = \left(\frac{k}{4\pi k + 1}\right)^2 \int \frac{d\frac{1}{r}}{dn} d\sigma \int \varphi(x, y, z) \frac{d\frac{1}{r}}{dn} d\sigma,$$

della quale il secondo membro contiene, come prima, la funzione incognita φ. Intanto la (4) si può meglio scrivere, secondo (a),

$$(5) \qquad \varphi(x_0, y_0, z_0) + \varepsilon_2(x_0, y_0, z_0) = -\frac{W(x_0, y_0, z_0)}{4\pi k + 1}$$

$$- \frac{k}{4\pi k + 1} \int \frac{W(x, y, z)}{4\pi k + 1} \frac{d\frac{1}{r}}{dn} d\sigma.$$

In una terza determinazione, data dalla formula

$$\varphi(x_0, y_0, z_0) + \varepsilon_3(x_0, y_0, z_0) = -\frac{W(x_0, y_0, z_0)}{4\pi k + 1}$$

$$+ \frac{k}{4\pi k + 1} \int [\varphi(x, y, z) + \varepsilon_2(x, y, z)] \frac{d\frac{1}{r}}{dn} d\sigma,$$

la quale può anche, secondo (5), scriversi

$$\varphi(x_0, y_0, z_0) + \varepsilon_2(x_0, y_0, z_0) = -\frac{W(x_0, y_0, z_0)}{4\pi k + 1}$$

$$- \frac{k}{4\pi k + 1} \int \frac{W(x, y, z)}{4\pi k + 1} \frac{d\frac{1}{r}}{dn} d\sigma -$$

$$- \left(\frac{k}{4\pi k + 1}\right)^2 \int \frac{d\frac{1}{r}}{dn} d\sigma \int \frac{W(x, y, z)}{4\pi k + 1} \frac{d\frac{1}{r}}{dn} d\sigma,$$

il secondo membro sarà noto, e l'errore

$$|\varepsilon_3| = \left(\frac{k}{4\pi k + 1}\right)^3 \left| \int \frac{d\frac{1}{r}}{dn} d\sigma \int \frac{d\frac{1}{r}}{dn} d\sigma \int \varphi(x, y, z) \frac{d\frac{1}{r}}{dn} d\sigma \right|$$

non sarà superiore alla grandezza $\alpha^3 \Phi$.

Continuando noi otteniamo lo sviluppo di $\varphi(x_0, y_0, z_0)$ in una serie che, come è chiaro, converge uniformemente e assolutamente in S. Per ottenere il termine ν^{mo} di questa serie, basterà moltiplicare il termine $(\nu - 1)^{mo}$ per $\frac{k}{4\pi k + 1} \frac{d\frac{1}{r}}{dn} d\sigma$ e integrare a tutta la superficie σ.

L'errore $|\varepsilon_\nu|$ ottenuto da $|\varepsilon_{\nu-1}|$ collo stesso processo, non supererà $\alpha^\nu \Phi$. Tali errori tendono evidentemente a zero quando ν va crescendo.

Sulla praticità del presente metodo noi possiamo dire che, in questo come in altri problemi analoghi (i quali sono, per verità, molto generali), bisogna ordinariamente contentarsi di una soluzione *formale*, la quale, in qualche fortunato caso pratico, può diventare anche pratica. Diciamo che la nostra soluzione è formale, perchè, sebbene sia rigorosa e facile a intendersi, si presenta tuttavia troppo irta di simboli per essere una buona ed effettiva soluzione d'un problema fisico.

Cristallografia. — *Baritina di Traversella e di Brosso*. Nota di Luigi Colomba [1], presentata dal Socio G. Spezia.

In varie mie gite compiute, dal 1902 in poi, ai giacimenti di Brosso e Traversella, raccolsi numerosi esemplari che mi permisero di compiere su talune delle specie minerali proprie dei detti giacimenti e non ancora sottoposte a studî completi, alcune osservazioni di indole specialmente cristallografica.

I primi risultati di queste mie ricerche riguardanti alcuni interessanti cristalli di scheelite, vennero da me pubblicati [2] alcuni mesi or sono; nella presente Nota mi occuperò della baritina la cui presenza in taluni dei sopraindicati giacimenti venne già segnalata da G. Strüver [3].

[1] Lavoro compiuto nell'Istituto Mineralogico della R. Università di Torino.

[2] *Sulla scheelite di Traversella*, Rend. della R. Acc. dei Lincei, vol. XV, 1° sem. 1906, pag. 281.

[3] *Studi sulla Mineralogia Italiana: Pirite del Piemonte e dell'Elba*, Mem. della R. Acc. delle Scienze di Torino, XXVI, estratto.

Baritina di Traversella.

A Traversella la baritina è da considerarsi come un minerale molto raro; la si rinviene talvolta in cristalli tabulari bianchi od incolori, che difficilmente raggiungono un diametro massimo di un centimetro e che sono associati a pirite, siderite, dolomite e meno frequentemente a blenda e galena.

La costante presenza della pirite permette facilmente di riconoscere gli esemplari di Traversella da quelli di Brosso, nei quali ultimi la baritina si presenta in associazioni del tutto analoghe, in causa delle striature che si osservano sulle facce 210 della pirite stessa, striature che, come fece osservare Strüver [1], sono nei cristalli di Traversella parallele agli spigoli 210 . 100, mentre invece vi sono normali in quelli di Brosso.

La baritina di Traversella presenta una notevole ricchezza di forme; invero io constatai la presenza delle seguenti: *a* }100{ , *b* }010{ , *c* }001{; *m* }110{, Π_1 }350{ *, *n* }120{ , χ }130{ , E_1 }170{* , E_2 }11 10 0{* ; *o* }011{ , Φ }012{ ; *u* }101{ , *d* }102{ , *l* }104{ ; *z* }111{ , μ }112{ , *v* }115{ ; , e_2 }11 14{ *, e_1 }11 1 7{ * ; *y* }122{ ; δ_1 }727{ *, essendo quelle segnate con asterisco da considerarsi come nuove.

Tutte queste forme non si presentano però promiscuamente distribuite, avendosi anzi alcuni tipi ben determinati intorno ai quali si possono raggruppare tutte le combinazioni da me osservate; ed è degno di nota il fatto che, mentre taluni di questi tipi sono proprî di certi esemplari, altri invece appariscono promiscuamente in altri esemplari sebbene presentino sensibilissime differenze sia nell'abito complessivo dei cristalli, sia nelle forme che in essi si osservano.

Però se si eccettuano alcuni rari cristalli corrispondenti alla semplicissima combinazione 001 . 110 ed ai quali accennerò in seguito, si può nei cristalli di Traversella stabilire la esistenza di un tipo fondamentale dotato di un grado minimo di complessità e che corrisponde alla seguente combinazione:

100 , 010 , 001 , 110 , 011 , 102 , 111 ,

il quale si può supporre comparisca in tutti gli altri tipi più complessi, a cui ho accennato e che derivano da esso per la comparsa di varie altre forme differenti le une dalle altre nei differenti tipi.

Al primo di questi tipi appartengono cristalli che corrispondono, nei casi di massima ricchezza di facce, alla combinazione:

100 , 010 , 001 , 110 , 120 , 130 , 011 , 102 , 104 , 111 , 112 , 122

rappresentata nella figura 1ª nella quale, e ciò vale anche per le figure posteriori, le singole forme sono rappresentate collo sviluppo che generalmente presentano.

Questi cristalli in causa del grande sviluppo assunto, oltre che dalle 001, anche dalle 011 e 102 in larghezza, hanno l'aspetto di tavole rettangolari; generalmente sono limpidi ed incolori ma molto frequentemente si osservano

[1] Loc. cit.

nelle loro parti centrali delle plaghe a contorno rombico, bianche o risultanti da zone alternanti translucide e bianche, costituite pure da baritina e che rappresentano dei veri individui a contorno rombico inclusi con perfetta isorientazione, in quelli incolori rettangolari.

Queste inclusioni sono connesse col fatto che nei detti cristalli si ebbero delle fasi successive di accrescimento, durante le quali non solo si modificò l'abito dei cristalli, ma pur anche si ebbe un sensibile arricchimento in forme; ed invero in questi stessi esemplari si hanno, aderenti alle sostanze che formano le pareti delle druse, dei piccoli cristalli di baritina, rombici, bianchi o zonati, costituiti esclusivamente dalla combinazione 001.110 e perfettamente identici a quelli inclusi nei cristalli rettangolari.

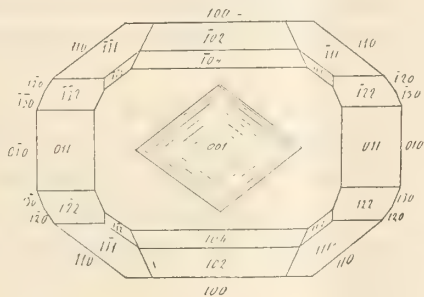



Fig. 1.

Questi ultimi poi, nei detti esemplari, occupano sempre solo le parti medie e superiori delle druse, essendo in dette parti associati ad altri cristalli che non differiscono per il loro aspetto, ma che però sono del tutto privi di inclusioni, potendosi quindi questi ultimi considerare come formatisi durante le ultime fasi di deposito.

Non sempre questi cristalli presentano combinazioni così complesse, potendo talvolta mancare alcune delle forme in modo da passare gradatamente al tipo che ho considerato come fondamentale. Da un cristallo, corrispondente alla combinazione più complessa, ottenni le seguenti misure:

	Valori ottenuti	Valori teorici (1)
110.$1\bar{1}0$	78° 22′; 78° 24′	78° 22′ 26″
120.010	31° 31′	31° 31′ 30″
130.010	22° 16′	22° 14′ 30″
011.011	74° 35′	74° 34′
102.001	38° 49′	38° 51′ 28″
104.001	21° 54′	21° 56′ 30″
111.001	64° 16′	64° 19′
112.001	46° 7′	46° 6′
122.001	57° 3″	57° 1′
122.$12\bar{2}$	65° 64′	65° 58′

(1) I valori teorici vennero o direttamente riportati, o dedotti dalle costanti cristallografiche di Helmhacker, accettate da Dana (*System off. Mineralogy*, 1892, pag. 900.

I sopraccennati cristalli non sono però i soli che presentino tracce di accrescimenti successivi; in un altro tipo si ha lo stesso fatto, che però si manifesta in un modo molto differente e che credo degno di essere menzionato perchè l'accrescimento invece di compiersi in senso laterale, si è invece manifestato in senso verticale.

Invero in questi cristalli si osservano pure nell'interno altri individui a contorno rombico, bianchi e quindi facilmente riconoscibili, ma questi, a differenza degli altri occupano tutta la larghezza dei cristalli includenti e portano superiormente ed inferiormente sulle facce 001, due strati di accrescimento più o meno spessi ed incolori.

Ora gli studî riguardanti l'accrescimento nei cristalli indicano come non solo si abbiano in essi delle direzioni di massimo e minimo accrescimento, ma pur anche come queste direzioni siano intimamente connesse col tipo dominante nei cristalli stessi.

Basta a quest'uopo citare le esperienze di Spezia (¹) sull'accrescimento dei cristalli di quarzo, nei quali, in connessione appunto con la loro forma abituale, mentre sono molto facili non solo gli accrescimenti sulle facce delle bipiramidi, ma pur anche la loro completa ricostituzione, per successivi depositi, questi invece sono si può dire completamente nulli sulle facce dei prismi.

Applicando questo principio alla baritina, se riescono facili a spiegarsi gli accrescimenti laterali in causa della grande sua tendenza alle forme tabulari, sono invece molto più difficili da interpretare gli accrescimenti verticali, che occorre ammettere siano dipesi da speciali condizioni d'ambiente.

I cristalli che presentano questi accrescimenti verticali mantengono naturalmente il loro contorno rombico; anche in essi però si nota una tendenza ad un arricchimento in facce e se nelle combinazioni più semplici non si notano differenze da quelle pure meno complesse del tipo precedente, essendo in esse presenti le 100, 010, 001, 110, 011, 102, 111, le cose si manifestano in modo molto diverso nelle combinazioni più complesse, nelle quali, mentre si osserva una tendenza alla scomparsa dei macrodomi, aumenta invece la ricchezza in ottaedri e brachidomi avendosi, come combinazione più complessa, quella rappresentata dalla fig. 2ª e nella quale sono presenti le seguenti forme:

010, 100, 001, 110, 011, 012, 111, 115, 1 1 17

essendo quest'ultima forma però poco frequente; quando è presente è però sempre sotto forma di facce assai sviluppate (¹).

(¹) *Contribuzioni di Geologia chimica.* Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino, XXXIII (1898) p. 289.

Da un cristallo avente la forma indicata dalla figura 2ª. ottenni i seguenti valori angolari:

	Valori ottenuti	Valori teorici
110.1$\bar{1}$0	78° 23′	78° 22′ 26″
011.01$\bar{1}$	74° 33′	74° 34′
012.001	33° 21′	33° 18′
111.001	64° 17′	64° 19′
115.001	22° 39′	22° 35′
1 1 17.001	6° 54′	6° 58′

In questi stessi esemplari si osservano pure dei cristalli che appariscono del tutto privi di inclusioni e che quindi dovettero formarsi nelle ultime fasi

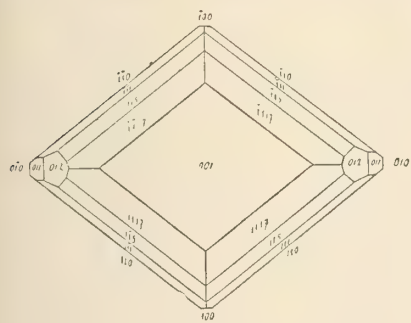
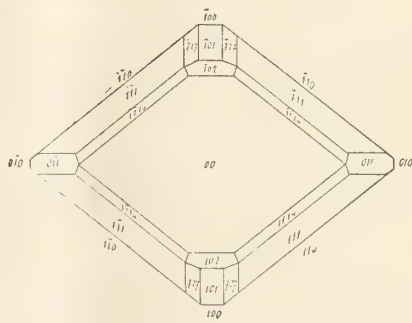



Fig. 2. Fig. 3.

di deposito; in essi, se le combinazioni più semplici sono ancora riferibili al tipo da me considerato come fondamentale nei cristalli di Traversella, si nota invece nelle combinazioni più complesse una tendenza ad una differenziazione sensibilissima, per modo che non solo presentano delle forme differenti da quelle esistenti nei cristalli a cui ho dianzi accennato, ma pur anche differiscono di molto gli uni dagli altri per l'aspetto complessivo e per le forme che si osservano in essi.

Il primo di questi due tipi, che deve però considerarsi come molto raro, corrisponde alla combinazione:

100, 010, 001, 110, 011, 101, 102, 111, 1 1 14, 727

rappresentata nella figura 3ª; in esso si osserva un aspetto nettamente rombico in causa del piccolo sviluppo delle 101, 102, 011; le forme nuove 1 1 14, 727, si presentano sotto forma di facce molto piccole ma abbastanza nitide.

Da un cristallo che presentava la suddetta combinazione ebbi le seguenti misure angolari:

	Valori ottenuti	Valori teorici
110.1$\bar{1}$0	78° 22′; 78° 22′ 30	78° 22′ 26′
011.01$\bar{1}$	74° 34′	74° 34′
101.001	38° 8′	58° 10′ 30″
102.001	58° 50′	38° 51′ 28″
111.001	64° 17′	64° 19′
1 1 14.001	8° 20′; 8° 26′	8° 27′
727.101	11° 22′	11° 25′
727.111	23° 23′	23° 17′ 30″

Molto più frequentemente si hanno cristalli appartenenti al secondo tipo i quali nelle combinazioni più complesse mostrano le seguenti forme:

100, 010, 001, 110, 350, 170, 1 10 0, 011, 102, 111 (fig. 4)

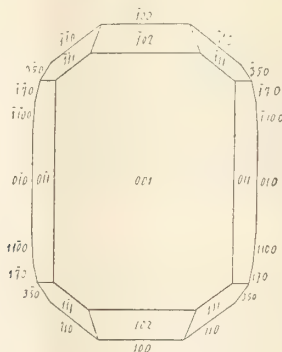



Fig. 4.

Alcune di queste possono anche mancare e questo avviene specialmete per la 350 o per la coppia 170, 1 10 0. In alcuni cristalli poi queste due ultime forme sono sostituite da una serie di striature verticali che presentano però sempre delle differenziazioni nelle giaciture corrispondenti alle suddette forme.

La 350 è sempre sotto forma di faccettine molto piccole ma molto nitide.

I valori angolari da me ricavati da questi cristalli sono i seguenti:

	Valori ottenuti	Valori teorici
110.1$\bar{1}$0	78° 22′	78° 22′ 26″
011.01$\bar{1}$	74° 32′	74° 34′
350.010	36° 15′	36° 11′
170.010	9° 49′	9° 57
1 10 0.010	6° 53′	7°
102.001	38° 47′	38° 51′ 28″
111.001	64° 15′	64° 19′

Dalle misure angolari, sempre molto buone, riferentisi alle forme 110 e 011 ottenute per i varî tipi di cristalli di baritina di Traversella da me esaminati, si ricavano i seguenti valori medî per gli angoli $110.\bar{1}10$; $011.01\bar{1}$

$$110.1\bar{1}0 = 78^\circ 22' 35''$$
$$011.01\bar{1} = 74^\circ 33' 30''$$

che portano alle seguenti costanti cristallografiche:

$$a:b:c :: 0{,}81523 : 1 : 1{,}31368$$

molto prossime a quelle date da Dana [1], e da me impiegate per calcolare gli angoli teorici.

Baritina di Brosso.

A Brosso la baritina è meno rara che a Traversella e si presenta associata con le stesse specie minerali; a queste si deve però talvolta aggiungere la marcassite.

I cristalli possono assumere dimensioni molto maggiori che non a Traversella, avendosene di quelli il cui diametro maggiore raggiunge i cinque o sei centimetri ed eccezionalmente giunge anche fino ai dieci, come si può osservare in alcuni esemplari del nostro Museo.

Sebbene i cristalli appariscano assai ricchi di facce, tuttavia l'interesse cristallografico della baritina di Brosso è molto minore di quello della baritina di Traversella, poichè non ho notato in essi nessuna forma nuova.

Invero constatai semplicemente la presenza delle seguenti forme:

$a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$; $m\{110\}$; $o\{011\}$; $u\{101\}$, $d\{102\}$, $l\{104\}$, $w\{106\}$, $K_1\{1\,0\,30\}$; $z\{111\}$, $f\{113\}$, $v\{115\}$, $k_1\{117\}$; $y\{122\}$, $\mu\{124\}$.

Tra queste rivestono solamente un certo interesse la 1 0 30 e la 117, considerate come incerte da Dana [2], sebbene la prima sia stata osservata da Dusing [3] nella baritina di Freiberg, e la seconda da Graeff [4] in quella di Waldshut.

Anche a Brosso, ed anzi in modo più evidente che non a Traversella, si osserva la esistenza di fasi successive di accrescimento.

Invero i cristalli di Brosso possono presentare due tipi ben distinti, costituito il primo da cristalli dotati di abito rombico ed il secondo da cristalli aventi un contorno rettangolare. Questi ultimi possono essere del tutto incolori

(1) *System of Mineralogy*, 1892, pag. 900.
(2) *System of Mineralogy*, 1892, pag. 900.
(3) *Ueber Baryte verschiedene Fundorte*, Zeit. fur Kryst. und Miner., XIV, pag. 479.
(4) *Die Mineralien der Drusenräume id den Buntsandstein von Waldshut*, Zeit. für Kryst. und Miner., XV, pag. 376.

oppure contengono nelle loro parti centrali delle plaghe rombiche, bianche o zonate, le quali indicano come anche essi dipendano da accrescimenti laterali intorno a cristalli iniziati a contorno rombico.

Però a differenza di quanto ho osservato negli esemplari di Traversella, dove i cristalli a contorno rombico primitivi sono molto scarsi limitandosi a comparire sotto forma di piccoli individui a contatto con le pareti delle druse, a Brosso invece essi possono assumere un notevole sviluppo in quanto riguarda sia la loro frequenza e le loro dimensioni, siano le forme che in essi possono comparire.

Invero se non mancano anche a Brosso dei cristalli a contorno rombico, corrispondenti semplicemente alle combinazioni 001, 110; 001, 110, 011; simili od analoghe a quelle che gli stessi cristalli mostrano a Traversella,

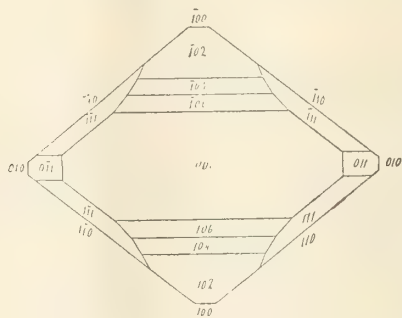



Fig. 5.

se ne hanno molto frequentemente altri che presentano delle combinazioni molto più complesse, essendo in essi presenti, oltre alle predette forme, anche le 111, 010, 100, sempre sotto forma di faccettine strette e talvolta lineari, ed una serie di macrodomi corrispondenti ai simboli 101, 102, 104, 106, fra i quali il meno comune è 101, avendosi quindi molto frequentemente le seguenti combinazioni:

100, 010, 001, 110, 011, 102, 104, 111.
100, 010, 001, 110, 011, 102, 104, 106, 111.

quest'ultima rappresentata dalla figura 5ª.

Degna di nota è poi la semplicità che si osserva nelle modificazioni che si manifestano nei detti cristalli passando dal tipo rombico al tipo rettangolare.

Infatti se si confrontano questi due tipi di cristalli si osserva che in quelli a contorno rettangolare non si ha nessuna variazione per quanto riguarda le tre zone dei prismi verticali, dei macrodomi e dei brachidomi, essendo le stesse forme presenti con la stessa frequenza e con lo stesso svi-

luppo relativo, solo eccezionalmente in un cristallo avendo osservata la presenza della 1 0 30.

Le stesse analogie nell'aspetto e nello sviluppo si osservano nelle 111, 100, 010.

Molto maggiore invece apparisce la ricchezza in ottaedri giacenti nella zona 110, 001; invero oltre alla 111 già presente nei cristalli del 1° tipo, si osservano in quelli del 2° le 113, 115, 117 le quali, al pari di quanto si nota per la 111, si presentano sempre sotto forma di piccole faccettine che smussano le intersezioni delle facce 011 con le facce 102, 104, 106, come si osserva nella figura 6ª che rappresenta appunto la più frequente combinazione:

100, 010, 001, 110, 011, 102, 104, 106, 111, 113, 115, 117.

Eccezionalmente poi ho constatato in alcuni cristalli la presenza delle 122 e 124 pure rappresentate da faccette quasi lineari.

Ora se si considerano tutte queste forme che caratterizzano i cristalli a contorno rettangolare, è facile di osservare come siano tutte giacenti entro a zone ben segnate nei cristalli del 1° tipo, e precisamente in quelle costituite dalla 011 e dai varî macrodomi sopraccennati e dalla 100.

Ed invero, mentre la 111 è contenuta nella zona 011.100, la 113 è nella zona 011.102, la 115 nella zona 011.104, la 117 nella zona 011.106, per cui si può concludere che le variazioni cristallografiche manifestatesi nella baritina di Brosso passando dal tipo rombico al rettangolare, hanno seguito una legge abbastanza semplice, essendo rimaste del tutto inalterate le zone principali già determinate nei cristalli di prima formazione ed avverandosi solamente la comparsa di nuove forme giacenti nelle dette zone.

Ed anche le 122 e 124 obbediscono a questa legge essendo esse rispettivamente contenute nelle zone 011.100 e 011.102.

Non si deve però supporre che sempre la presenza di un macrodoma implichi quella di ottaedri giacenti nella rispettiva zona con 011, poichè ad esempio non ho mai osservato la 112 sebbene non infrequentemente sia presente la 101; parimenti si hanno delle combinazioni in cui pur essendo presenti alcuni degli altri macrodomi mancano i rispettivi ottaedri; ma non mi è mai occorso di osservare il fatto inverso e sebbene talvolta ciò sembri avvenire per la 117, è però sempre possibile con l'aiuto della lente di stabilire la costante presenza della 106 quando è presente la 117.

Tutte queste combinazioni parziali sono però sempre poco frequenti; le combinazioni più comuni essendo, per quanto mi fu dato di osservare le seguenti:

1) 100, 010, 001, 110, 011 102, 111, 113.

2) 100, 010, 001, 110, 011, 102, 104, 111, 113, 115.

3) 100, 010, 001, 110, 011, 102, 104, 106, 111, 113, 115, 117. (fig 6ª).

La 1 0 30 fu osservata, come dissi, in un solo cristallo che presentava per le altre forme la combinazione 2ª; le 122 e 124 erano visibili in alcuni cristalli riferibili per il resto alla combinazione 1ª.

Sebbene, come già dissi, i cristalli di Brosso non presentino nessuna forma nuova, tuttavia credo bene di riferire le misure angolari da me compiute; esse vennero eseguite però esclusivamente sui cristalli a tipo rettangolare, non potendosi avere da quelli a tipo rombico delle misure esatte in causa della mancanza di nitidezza nelle loro facce.

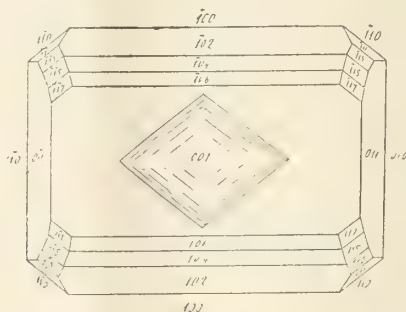



Fig. 6.

Non tutte le forme da me osservate si poterono determinare direttamente; così avvenne per le 113, 117, 122 che, essendo sempre lineari, non si prestarono mai ad alcuna misura.

	Valori ottenuti	Valori teorici
$110.1\bar{1}0$	78° 23′; 78° 23′; 78° 23′ 30″; 78° 24′	78° 22′ 26″
$011.01\bar{1}$	74° 35′; 74° 36′	74° 34′
101.001	58° 9′	58° 10′ 30″
102.001	38° 47′	38° 51′ 28″
104.001	21° 55′	21° 56′ 30″
106.001	14° 59′	15° 2′
1 0 30.001	2° 59′	3° 4′
111.001	64° 17′	64° 19′
115.001	22° 37′	22° 35′
124.001	37° 37′	37° 36′
$124.12\bar{4}$	75° 9′	75° 10′

Dai valori ottenuti per gli angoli $110.1\bar{1}0$, $011.01\bar{1}$ ricavai i seguenti valori medî:

$$110.1\bar{1}0 = 78^\circ 23' 25'' \qquad 011.01\bar{1} = 74^\circ 35' 30''$$

che portano alle seguenti costanti cristallografiche:

$$a : b : c \;::\; 0{,}81543 : 1 : 1{,}31288 .$$

Chimica. — *Sulle condizioni di precipitazione quantitativa del perossido di uranio*. Nota di Arrigo Mazzucchelli, presentata dal Socio E. Paternò.

È noto che l'uranio, accanto agli ossidi U_2O_3, UO_2, UO_3, di cui si conoscono numerosi derivati salini, forma un perossido, del tipo dell'acqua ossigenata, UO_4, o piuttosto $UO_2(O_2)$, la cui storia chimica deve considerarsi tutt'altro che completa. Non è stato studiato infatti che qualche persale (peruranati dei metalli alcalini (1) e dei metalli alcalinoterrosi e pesanti) (2), mentre si ignora affatto la composizione di altri suoi derivati, noti solo qualitativamente (cito, fra gli altri, la sostanza cui si deve la colorazione arancio intensa che si osserva aggiungendo acqua ossigenata a un sale di uranile in presenza di un eccesso di carbonato ammonico) e non si sa nulla sui composti che si formano in determinate condizioni nelle quali le soluzioni dei sali di uranile cambiano il tono del loro colore per aggiunta di acqua ossigenata, senza dar luogo alla formazione di nessun precipitato. Così pure non è ancora stabilito con certezza quale è il tipo più ossigenato di perossido che l'uranio può dare, sebbene il Fairley affermi di avere ottenuto, in condizioni fino ad ora non riprodotte, il perossido UO_6 (cioè $U(O_2)_3$) e sebbene il Pissarjewsky dalle sue misure di conducibilità del peruranato sodico abbia dedotto l'esistenza di vari acidi peruranici, con argomenti, per vero dire, non molto solidamente basati dal punto di vista sperimentale (3).

Essendo mia intenzione portare qualche contributo allo studio dei derivati solubili del perossido di uranio, ho voluto, come lavoro preliminare, esaminare il lato estremo della questione e determinare intanto le condi-

(1) Fairley, Jour. Chem. Soc., *1*, 1877 (127-141).

(2) Melikoff e Pissarjewsky, Ber., *30*, (2902-2907).

(3) Il Pissarjewsky (Zeit. physik. Ch., *43*, 166) trova che la conducibilità equivalente del peruranato sodico Na_4UO_8 aumenta colla diluizione fino ad un certo punto, per poi retrocedere leggermente, e ne conclude che nelle soluzioni più concentrate si ha che fare col sale, fortemente idrolizzabile, dell'acido debolissimo H_4UO_8, mentre nelle soluzioni diluite da questo si forma, per eliminazione di H_2O_2, l'acido H_4UO_7, che è un po' più forte, e il cui sale sodico è per conseguenza meno idrolizzabile, diminuendosi così la quantità di $NaHO$ libera, che è il composto più conducibile. Ma è facile riconoscere, con ovvie considerazioni basate sulla legge dell'azione di massa, che il sale dell'acido H_4UO_7, se questo è più forte dell' H_4UO_8, dovrebbe formarsi fin dalle soluzioni più concentrate, (tranne non si voglia ammettere che quello della sua formazione idrolitica, $H_4UO_8 + H_2O = H_4UO_7 + H_2O_2$ è un processo che ha luogo solo lentamente), mentre la diminuzione di conducibilità nelle soluzioni più diluite è dovuta secondo ogni verosimiglianza all'azione dell' inevitabile CO_2 sulla soluzione fortemente alcalina.

zioni in cui ha luogo la precipitazione quantitativa del perossido dalle soluzioni dei sali di uranile, studiandone in pari tempo le possibili applicazioni analitiche.

Il perossido di uranio, UO_4, che si ottiene facilmente allo stato idrato come precipitato giallocitrino trattando con H_2O_2 le soluzioni di molti sali di uranile, presenta in grado assai meno spiccato le proprietà anfotere, acido-basiche, che gode il triossido di uranio da cui esso deriva. Così i peruranati alcalini, come risulta da studi antichi e recenti [1], sono notevolmente idrolizzati in soluzione, mentre gli uranati costituiscono precipitati di composizione costante, e, in quanto alle soluzioni acide di perossido di uranio, è ancora assai dubbio se questo vi sussista come tale, o se esse non siano semplici miscugli di acqua ossigenata e sale di uranile. Una tale inattività chimica fa supporre in questa sostanza, secondo la teoria della elettroaffinità di Abegg e Bodländer, una insolubilità assai spinta; e ciò risulterebbe infatti dalle osservazioni del Fairley, che non ha trovato uranio nelle soluzioni da cui si è precipitato, in ambiente quasi neutro, il perossido UO_4: ma tuttavia non ho giudicato inutile, soprattutto in vista delle applicazioni analitiche, determinare direttamente la solubilità a freddo e a caldo del perossido idrato in acqua pura o in soluzione diluita $\left(\text{circa}\ \frac{N}{10}\right)$ di cloruro ammonico (il cui uso, come vedremo, è necessario per la lavatura del precipitato), essendo possibile che in queste condizioni il perossido dapprima formato si idrolizzi a lungo andare con formazione di H_2O_2 e di triossido di uranio, la cui insolubilità non è completa. Per le determinazioni in acqua pura ho precipitato con H_2O_2 l'acetato di uranile diluito, lavando poi a fondo su filtro il perossido così ottenuto (che passò in parte allo stato di sospensione colloide) e sbattendolo poi con acqua per lo spazio di due ore (operando alla temperatura ordinaria di 20°) e per circa 20 minuti (operando presso la temperatura di ebollizione, a 90°, su bagnomaria); poi fu filtrato, immediatamente o dopo prolungata sedimentazione, (nel caso del saggio a freddo) attraverso filtro Munktell, marca 00; in ambedue i casi fu necessaria una seconda filtrazione per avere un liquido perfettamente limpido. Una quantità misurata del filtrato (200 a 300 cc.) fu poi tirata a secco in capsula di platino (metallo che non si era usato per la dissoluzione vera e propria a causa della decomposizione catalitica che esercita sui perossidi) e il residuo, ripreso con poche goccie di acido nitrico, calcinato e pesato in crogiolo di porcellana. Per la solubilità in cloruro ammonico $\frac{N}{10}$ si procedette in modo analogo, solo che prima di calcinare si eliminò il cloruro ammonico, tirando a secco

(1) Pissarjewsky, Zeit. phys. chem., *43* (163-166); Mazzucchelli e Barbero, Rend. Soc. chim. Roma, 23 giugno 1906.

ripetutamente con acido nitrico in capsula di porcellana, onde evitare la perdita di uranio per volatilizzazione come cloruro. Naturalmente si fecero saggi in bianco coi solventi soli. Ecco i risultati espressi in gr. di UO_3 riferiti a un litro di solvente:

	a freddo	a caldo
Acqua distillata	0,0061	0,0084
Cloruro ammonico $\frac{N}{10}$	0,0053	0,0088

Queste cifre, sebbene non la pretendano ad esattezza assoluta, mostrano che la insolubilità del precipitato, senza essere perfetta, è però notevole, e sufficiente per separazioni dove non sia necessaria una lavatura molto prolungata. Inoltre esse concordano a un bel circa colle esperienze del Fairley, il quale trovò il limite di sensibilità della reazione tra nitrato uranico e acqua ossigenata per una soluzione $\frac{1}{200000}$ rispetto a UO_3, e mostrano così che il perossido non subisce decomposizione durante i trattamenti sopra riportati.

Se così completa è la insolubilità del perossido di uranio in liquidi neutri, in presenza di acidi liberi se ne ha invece solo una precipitazione parziale; questo è stato già notato dal Fairley, che ha osservato in generale l'influenza nociva degli acidi nitrico, cloridrico e soprattutto solforico. Per stabilire l'importanza relativa dei vari acidi, si trattò a freddo con un eccesso di H_2O_2 (1,4 volte la quantità necessaria) 100 cc. di diverse soluzioni, contenenti tutte gr. 0,3345 di uranio, una delle quali era 2N rispetto all'acido acetico, e tre altre $\frac{N}{10}$ rispetto agli acidi cloridrico, nitrico, solforico. La precipitazione non ebbe luogo immediatamente ma cominciò, pei primi tre acidi, dopo pochissimi minuti; e il giorno seguente, dopo raccolto e lavato su filtro il precipitato, si ebbero i seguenti risultati per la quantità di uranio venuta giù come perossido, e per quella rimasta in soluzione:

	Uranio precipitato	Uranio in soluzione
Acido acetico 2N	0,3194	0,0147
Acido cloridrico $\frac{N}{10}$	0,2962	0,0386
Acido nitrico $\frac{N}{10}$	0,2333	0,1010

Invece nel caso dell'acido solforico non si ebbe precipitato nè operando a freddo, nè su bagnomaria, nè per aggiunta di altra H_2O_2. Solo dopo due

giorni cominciò a deporsi del perossido, di cui non fu più tenuto conto, perchè le condizioni della sua formazione non erano ormai più paragonabili alle altre.

Si vede dunque che si hanno realmente rilevanti differenze fra un acido e l'altro. Nel caso degli acidi acetico, cloridrico e, fino a un certo punto, nitrico, queste possono dirsi in relazione diretta col loro grado di dissociazione elettrolitica, ma l'acido solforico occupa a questo riguardo una posizione assolutamente anormale. Già in un altro caso simili differenze tra l' influsso dei vari anioni furono osservate dall'Alibegoff, il quale trovò che la precipitazione del triossido di uranio per mezzo dell'ossido mercurico è quantitativa in presenza di cloruri, parziale pei solfati, nulla pei nitrati [1]. Qui peraltro la causa ne deve risiedere soprattutto nel diverso grado di ionizzazione dei sali mercurici che vengono a formarsi; il cloruro mercurico, infatti, ha assai tendenza alla formazione di anioni complessi, ed è poi, come si sa, assai poco ionizzato in soluzione; lo è invece, in modo presso che normale, il nitrato, mentre il solfato ha un comportamento intermedio. Dunque nella equazione generale di equilibrio

$$\overset{++}{UO_2} + 2\overline{X} + HgO \rightleftharpoons UO_3 + \overset{++}{Hg} + 2\overline{X},$$

dove la massa attiva di HgO e di UO_3, come ossidi insolubili, è da considerarsi costante, il prodotto delle concentrazioni degli ioni nel membro a destra va diminuendo di valore a misura che si passa da $\overline{NO_3}$ a $\overline{\overline{SO_4}}$ e a $\overline{Cl}$, e corrispondentemente deve spostarsi nello stesso senso l'equilibrio.

Una simile interpretazione non può addursi pel caso in questione, a cui restano due sole spiegazioni possibili: o la formazione di un solfato solubile di perossido di uranio, o una ionizzazione anormale del solfato di uranile, che emetterebbe assai pochi di quei cationi $\overset{++}{UO_2}$ cui è dovuta la formazione del perossido, secondo la equazione: $\overset{++}{UO_2} + H_2O_2 \rightleftharpoons UO_4 + 2\overset{+}{H}$.

L'esistenza di un solfato di perossido non è di per sè molto verosimile, nè se ne può trovare indizio nelle osservazioni che hanno fatto Fairley prima e Alibegoff poi sulla lenta precipitazione di UO_4 diversamente idrato da soluzioni solforiche di diversa concentrazione; anche esperienze che ho fatto io in questa direzione, non mi han portato che a risultati negativi. Credo assai più verosimile, sebbene la questione non sia ancora sperimentalmente matura, la esistenza di ioni complessi, forse di un acido uranilosolforico, dove le reazioni dell'uranile sarebbero, fino ad un certo punto, mascherate. A questo potrebbe obbiettarsi che in tal caso non dovrebbe neppure aversi precipitazione con HgO, mentre questa ha luogo, sia pure parzialmente, secondo

(1) Alibegoff, Lieb. Ann. 233, 147.

Alibegoff; ma, lasciando stare che l'A. non ci fornisce dati quantitativi in proposito, e che bisognerebbe a ogni modo tener conto, oltre che dei complessi uranici preesistenti, dei complessi mercurici che vengono a formarsi, è da osservare soprattutto che là si opera, per naturale necessità di cose, in soluzione neutra, e può ben darsi che l'acido esista ma non esistano inalterati in soluzione i suoi sali. Ciò dipende dal grado di ionizzazione rispettivo: citiamo, a questo proposito, il caso dei fluoridrati acidi di potassio, $KHFl_2$, KH_2Fl_3, di cui non si conoscono i sali [1]. Tornerò su questo argomento trattando della precipitazione del perossido di uranio in presenza di solfati neutri. Intanto risulta dai saggi precedenti che se una debole acidità non ostacola la deposizione quantitativa del perossido, una concentrazione $\frac{N}{10}$ è già eccessiva anche se si tratti di acidi cloridrico o nitrico; l'acido solforico è addirittura da evitarsi; e in ogni caso è più sicuro sostituire, al poco acido inorganico libero, l'acido acetico, aggiungendo un acetato alcalino, di cui tuttavia, come vedremo, deve usarsi il minimo eccesso possibile.

Stabilite così le condizioni generali di precipitazione e la insolubilità del perossido, ne sono state esaminate le qualità analitiche per quanto concerne la facilità di lavarlo e di ottenerlo esente dai sali in presenza dei quali si è formato. Se si aggiunge un eccesso di acqua ossigenata alla soluzione diluita di un sale di uranile (preferibilmente acetato) il liquido si intorbida quasi subito per la formazione di fiocchetti leggeri, giallo-citrini, che si depongono dopo non molto tempo in precipitato soffice, e malamente decantabile. Portato su filtro, lo ostruisce in modo più o meno completo, e continuando a lavare con acqua, sia a freddo che all'ebollizione, lo attraversa parzialmente come sospensione opalescente. Si tratta di una delle solite manifestazioni dello stato colloide, a cui si può rimediare coll'uso di una soluzione diluita $\left(\text{circa } \frac{N}{10}\right)$ di cloruro ammonico, ma il lavaggio resta sempre una operazione lunga. Se la reazione tra sale di uranile e acqua ossigenata ha luogo in presenza di sali estranei o acidi liberi, il precipitato di perossido, che si forma più o meno lentamente a seconda dei casi, è più denso, polverulento, e meglio lavabile; ma la migliore influenza è esercitata dal cloruro ammonico, purchè non in soluzione troppo diluita (circa normale). La precipitazione è quantitativa come nell'acqua pura, il perossido si depone puro e sottilmente sabbioso, e può facilmente essere decantato quasi a secco, all' incirca come il solfato di bario e l'ossalato di calcio. Qualche volta si deposita in parte sulle pareti del bicchiere, da cui però è bene staccarlo con una bacchetta di vetro (ciò che ha luogo senza difficoltà) se si vuole lavarlo

[1] Da studi che ho in corso sulla solubilità dei fluosali nell'acido fluoridrico, sembra provata la esistenza del fluoridrato potassico $KHFl_2$ in soluzione abbastanza concentrata.

completamente. Un moderato riscaldamento, non oltre 70°, per non decomporre l'acqua ossigenata, o un forte eccesso di questo reattivo accelera la formazione del precipitato, ma non ne cambia in nessun caso i caratteri. Così precipitato in presenza di cloruro ammonico, il perossido può lavarsi sia su filtro (dove non manifesta affatto quella tendenza ad arrampicarsi che è così noiosa nel caso, ad es., del solfato di bario) sia per decantazione; io ritengo preferibile quest'ultimo mezzo, purchè si adoperino ogni volta pochi cc. di liquido, supplendo alla quantità colla frequenza delle decantazioni, del resto facilissime; e ciò per evitare perdite per dissoluzione. Come liquido di lavaggio si deve usare la soluzione $\frac{N}{10}$ di cloruro ammonico, secondo si è sopra accennato; il filtro col precipitato imbevuto di questa soluzione si può essiccare in stufa senza il minimo inconveniente: il perossido rimane affatto inalterato, e le efflorescenze saline che si formano sono del tutto prive di uranio. Durante la calcinazione occorre usare la solita precauzione di scaldare lentamente da principio, per evitare la volatilizzazione del cloruro di uranile; ma non è necessario separare il precipitato dal filtro, è anzi preferibile carbonizzare direttamente il filtro col precipitato, perchè così si evita più sicuramente qualche piccola proiezione durante il decrepitamento del passaggio da UO_4 a UO_3. La pesata si fa, al solito, allo stato di U_3O_8, o di UO_2 per riduzione con idrogeno.

Seguendo questo metodo si è esaminata la precipitazione del perossido di uranio in presenza di vari sali, sia per studiare le condizioni che la ritardano o la rendono incompleta, in rapporto alla possibile formazione di perossidi solubili, sia anche per tentarne l'applicazione all'analisi quantitativa. Una precipitazione, infatti, che ha luogo in soluzione neutra o debolmente acida, senza altre aggiunte che di un reattivo così inerte su la maggior parte dei sali come l'acqua ossigenata, dovrebbe, in tesi generale, prestarsi a numerose applicazioni nelle separazioni dell'uranio da altri metalli.

In tutti i saggi seguenti si è usata una soluzione titolata di acetato di uranio Merck, ricristallizzato, di cui 10 cc. precipitati col minimo eccesso di ammoniaca secondo le precauzioni indicate da Giolitti [1] diedero 0,3940, — 0,3945 di U_3O_8, in media 0,3942. Precipitandoli con H_2O_2 in presenza di Am Cl diedero 0,3927 di U_3O_8, risultato di pochissimo inferiore.

Le prime esperienze sono state fatte sui cloruri di sodio e di potassio. In queste, come in tutte le successive separazioni, si è operato in soluzione abbastanza concentrata (volume totale quasi sempre inferiore ai 100 cc.) precipitando a freddo e lasciando a sè almeno 12 ore. La lavatura è stata fatta a caldo con soluzione $\frac{N}{10}$ di cloruro ammonico, decantando sino a eli-

[1] Gazz. chim., *35*, II, 147.

minazione quasi completa dei sali estranei, e terminando poi su filtro. La sola lavatura su filtro difficilmente conduce a precipitati del tutto puri.

Quando si aggiunge a freddo un eccesso di acqua ossigenata (soluzione diluita di Perhydrol Merck) alla soluzione uranica contenente cloruri alcalini, si osserva immediatamente una variazione nel tono del colore giallo, ma non precipitazione, che peraltro comincia dentro pochissimi minuti: più lentamente dove è maggiore la quantità del sale alcalino. Ecco i risultati ottenuti nelle analisi, dove si usò in ogni caso 10 cc. della soluzione titolata di uranio [1].

Gr. di $NaCl = 1,43$; U_3O_8 trovato 0,3922 (teor. 0,3942)
Gr. di $KCl = 2,00$; U_3O_8 » 0,3919 »

Le acque madri, dopo eliminatine i sali ammonici per evaporazione con acqua regia, diedero con ferrocianuro di potassio reazione debole di uranio. Il precipitato, dopo calcinato con cloruro ammonico puro in corrente d'idrogeno, non cedette all'acqua che tracce appena apprezzabili di cloruri alcalini. Risulta dunque che la separazione mediante acqua ossigenata dà in questo caso un precipitato affatto esente di alcali, e se d'altra parte una piccola quantità di uranio resta in soluzione, siccome questa quantità è piccolissima credo che il metodo, in vista della semplicità delle sue manipolazioni, meriti di essere preso in considerazione accanto agli altri noti finora, che sono tutti più o meno complicati.

Tutto questo, naturalmente, si riferisce alla precipitazione in presenza di cloruri. Per vedere l'influenza degli altri anioni in soluzione neutra, si fecero diversi saggi; e anzitutto ci si occupò dei solfati, la cui presenza capita sovente nell'analisi, e la cui eliminazione non è comoda.

In soluzione $\frac{N}{10}$ rispetto al solfato potassico, e in assenza di altri sali, i consueti 10 cc. di acetato uranico titolato, essendo il volume complessivo di circa 100 cc., diedero, invece dei teorici 0,3942 di U_3O_8, solo 0,3907, con una perdita piccola, ma non trascurabile. Il precipitato di perossido si formò quasi immediatamente, ma, come sempre quando scarseggiano i sali, si depose soffice e fioccoso, presentando difficoltà alla lavatura.

Operando colla stessa quantità di solfato potassico, (gr. 0,87) ma in soluzione più diluita (circa 170 cc.) e un po' più che $\frac{N}{2}$ rispetto al cloruro ammonico, la sedimentazione fu migliore, ma i risultati praticamente uguali, essendosi ottenuti gr. 0,3895 di U_3O_8.

[1] Notiamo una volta per sempre che in tutte le separazioni si usò una quantità relativamente grande di sale estraneo in soluzione abbastanza concentrata per riconoscere tutta la potenzialità del metodo nelle condizioni più sfavorevoli.

Infine con una quantità assai maggiore di K_2SO_4 (100 cc. di soluzione normale rispetto a questo sale) non si ebbe precipitazione nè a freddo nè verso 70°, deponendosi solo, dopo molte ore, una piccola quantità di grumi giallastri.

Il solfato ammonico sembra ostacolare la precipitazione del perossido meno del sale potassico. Infatti con una soluzione normale rispetto al primo (volume totale 100 cc.) si ebbe, dai soliti 10 cc. di acetato, gr. 0,3592 di U_3O_8.

Per quanto riguarda i nitrati, si fecero due determinazioni: una con soluzione $\frac{N}{2}$ di nitrato potassico (volume totale 100 cc.) che diede, invece di 0,3942, solo 0,3902 di U_3O_8 e l'altra con soluzione N di nitrato ammonico, ottenendosi 0,3748 di U_3O_8; la precipitazione comincia quasi immediatamente, ma si compie solo gradualmente dentro lo spazio di circa mezz'ora.

Relativamente agli acetati, si operò con soluzione N di acetato ammonico (volume totale 100 cc.), e in queste condizioni non si ebbe precipitato di perossido nè a freddo, nè per riscaldamento, dentro lo spazio di 48 ore.

Da saggi qualitativi eseguiti sui fluoruri, ossalati, tartrati (sali che potrebbero avere una certa importanza per le separazioni dai metalli pesanti) risulta che essi impediscono la precipitazione del perossido di uranio assai più di qualunque altro sale esaminato.

Ragioniamo un po' sulle osservazioni precedenti. Il comportamento dei sali di uranile in soluzione tartrica e ossalica mostra chiaramente che la non precipitazione del perossido è dovuta alla formazione di ioni complessi a spese dell'uranile, poichè dai lavori del Dittrich sappiamo che sono appunto questi sali che più inclinano alla formazione di simili complessi [1]. E qui noto subito, poichè è un concetto su cui intendo di ritornare in seguito, che l'azione dell'acqua ossigenata costituisce un elegante metodo per indagare la costituzione dei sali di uranio con mezzi puramente chimici; infatti un composto quasi neutro come l'H_2O_2, meno che non agisca ossidando, non può modificare sensibilmente l'equilibrio degli elettroliti in presenza dei quali si trovi. Esaminandolo da questo punto di vista, vediamo che il comportamento degli altri sali, cloruri, nitrati, solfati concorda soddisfacentemente con quanto abbiamo osservato a proposito dei rispettivi acidi liberi: non hanno pressochè influenza ritardatrice i cloruri, la hanno in grado un po' più elevato i nitrati, e maggiore ancora i solfati. Solo è da notare che la precipitazione in soluzione neutra è in ogni caso assai più spinta che in acida: in presenza di solfato potassico $\frac{N}{10}$, ad es., precipita circa il 99 % dell'uranio, mentre non ne pre-

[1] Zeit. phys. ch., *29* (449-490).

cipita affatto coll'acido solforico della stessa concentrazione, e analogamente potrebbe dirsi pei nitrati e cloruri, come meglio mostra la seguente tabella che riporta, in numeri tondi, le percentuali di uranio non precipitato nelle varie soluzioni, secondo che risulta dalle analisi citate in questa Memoria.

	Acetico	Cloridrico	Nitrico	Solforico
Acido $\frac{N}{10}$	4,4 [1]	11,5	30,2	100
Sale ammonico N	100	0	4,9	8,9

Se dunque nell'insieme resta confermato quanto si è detto da principio sulla formazione di ioni complessi, soprattutto in soluzione solforica, d'altra parte possiamo aggiungere ora altre considerazioni a quanto si è esposto là. La notevole differenza tra la quantità di uranio che resta non precipitata in soluzione acida, e quella in alcalina, può dipendere, sì, in parte dall'azione specifica dissolvente degli idrogenoioni, secondo la equazione $UO_4 + 2\overset{+}{H} \rightleftarrows \overset{++}{UO_2} + H_2O_2$, ma d'altra parte ci mostra che nel primo caso deve intervenire anche un altro fenomeno, pure dovuto agli Hioni stessi, e cioè la retrocessione della idrolisi, a cui i sali di uranile soggiacciono, come ha provato sperimentalmente il Dittrich [2]; è chiaro che, quanto meno è idrolizzato il sale, tanto più facile sarà la formazione di anioni complessi. E con questa spiegazione concorda anche il comportamento, apparentemente anormale, degli acetoioni, che in soluzione acida permettono quasi del tutto la precipitazione del perossido, e in neutra, all'opposto degli altri, la impediscono. L'acetico infatti è un acido debole, poco ionizzato, e però nella sua soluzione scarseggiano tanto gli idrogenoioni, che potrebbero sciogliere il perossido e rimandare la idrolisi del sale di uranile, quanto gli acetoioni, che potrebbero formare complessi, mentre nella soluzione del sale ammonico bene ionizzato sono abbondanti questi. E in appoggio a questa spiegazione possiamo portare il fatto che, anche per gli altri anioni, i sali potassici impediscono la precipitazione assai più degli ammonici, appunto perchè i primi, per la maggiore elettroaffinità del K, sono più ionizzati dei secondi, come si osserva in modo particolarmente tipico nel caso dei solfati. A proposito di questi, che, fra gli anioni inorganici esaminati, mostrano la più forte influenza sulla precipitazione dell'UO_4, si potrebbe osservare che, veramente, il Dittrich nega che il solfato di uranile dia luogo alla formazione di ioni complessi, che hanno invece una parte importante nelle presenti spiegazioni. Ma a me sembra che il Dittrich nella sua asserzione si sia fatto guidare un poco dal preconcetto, e che si possano invece dedurre, dai suoi stessi dati sperimen-

[1] In questo solo caso, come si è visto, la soluzione acida era 2N.
[2] Loc. cit.

tali, argomenti a favore dei complessi; secondo questo autore infatti la conducibilità di un miscuglio equimolecolare di solfato di uranile e solfato sodico è inferiore del 16,6 % alla somma delle conducibilità dei componenti [1], mentre d'altra parte lo stesso autore giudica dovute alla formazione di ioni complessi le diminuzioni dal 18,6 al 14,9 % che si osservano nelle conducibilità di miscugli analoghi di acetati. E d'altra parte non può neppure supporsi che la diminuzione di conducibilità nel caso del solfato sia essenzialmente dovuta a una causa diversa (p. es., la retrocessione della ionizzazione per l'eccesso di anioni $\bar{S}\bar{O}_4$), poichè l'andamento della conducibilità alle diluizioni considerate è lo stesso per ambedue i sali.

Del resto io do le interpretazioni sopra riportate solo come preliminari, e con riserva, pel fatto che i dati sperimentali sin qui raccolti, (i quali tendono, come abbiamo notato, ad un altro scopo, la determinazione cioè delle condizioni di precipitazione quantitativa del perossido di uranio) le rendono bensì assai verosimili, ma non sono ancora sufficienti per appoggiarle in tutte le loro parti.

Chimica. — *Sulla mesoidria* [2]. Nota di GIUSEPPE ODDO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Ho dimostrato recentemente [3] che i 5-azoeugenoli non sono azofenoli nè chinonidrazoni. La necessità d'immaginarne un'altra formola mi ha condotto ad una nuova ipotesi strutturistica, di carattere generale, che modifica alquanto le idee attualmente in uso sul concatenamento degli atomi, ed alla quale dò il nome di mesoidria (da *μέσος* = medio e idr = idrogeno) per il concetto che l'informa.

Io parto dall'ammettere che un atomo d'idrogeno, trovandosi vicino a due elementi polivalenti, possa dividere tra essi la sua valenza, assumendo posizione di equilibrio stabile mediana; e rappresento questa valenza che si sdoppia — come una risultante di forze in due componenti — biforcando ad un'estremità il solito simbolo rettilineo $-\!\!<$.

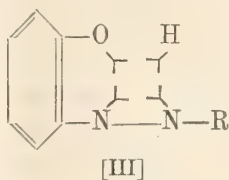
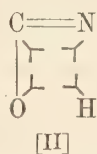
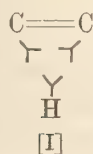
La condizione perchè ciò possa avvenire è che tra questi due atomi polivalenti esista un doppio o triplo legame che li unisca direttamente, o per mezzo di uno o più altri atomi: sdoppiandosi una valenza di ciascuno

(1) Zeit. phys. ch., *29*, 474-476.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Pavia.

(3) In collaborazione con E. Puxeddu, Gazz. chim. ital. (1906), II, 1.

di questi elementi (1) che è in rapporto con l'idrogeno ne risultano formole come queste:

```
C===C            C===N          /\—O    H
Y  Y             |Y  Y         |  ||  Y  Y
  Y              |Y  Y         |  ||  Y  Y
  H              O   H          \/—N———N—R
 [I]              [II]              [III]
```

delle quali [I] rappresenta l'acido cianidrico, [II] l'acido cianico e [III] gli o-ossiazo, corpi tutti che presentano l'interessante fenomeno, del quale molto e da lungo tempo s'è cercato invano di trovare una spiegazione, di fornire due serie di derivati diversi (al C ed all'N [I], ed all'O e all'N [II] e [III]), mentre si ritorna sempre alla medesima sostanza d'origine.

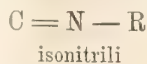
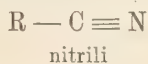
Ammettendo questa ipotesi, troviamo modo d'interpretare con formole analoghe la costituzione di tutte le sostanze descritte finora come pseudomere, tautomere o allelotropiche (che presentano cioè il fenomeno detto sopra) ed il comportamento della maggior parte di esse come pseudoacidi, capaci cioè di dar sali soltanto in seguito a trasposizione; acquistiamo un concetto ben definito sulla natura e limite di tali trasposizioni (2); ed arriviamo per la prima volta a spiegare il comportamento chimico-fisico degli acidi organici e di quelli inorganici ossigenati, così diverso da quello degli idracidi degli alogeni.

Procederò con quest'ordine nell'esposizione.

A. — Sostanze così dette tautomere.

Le dividerò nei tre gruppi, dei quali ho riportato sopra gli esempi, cioè con due, tre o più di tre atomi polivalenti.

I Gruppo. Il caso meglio definito è appunto quello dell'acido cianidrico, che è tra i più noti e classici. La formola [I], a differenza delle altre proposte finora, spiega la sua natura indifferente; difatti in soluzione acquosa anche diluita conduce l'elettricità « wenig besser als reines Wasser » (3); e c'indica in qual modo dia origine alle due note serie di eteri:

$R-C\equiv N$	$C=N-R$
nitrili	isonitrili

(1) Per l'ipotesi della « Partialvalenz » emessa da Thiele per ispiegare il comportamento di due doppi legami coniugati, essenzialmente diversa da questa, si vedano le Memorie in cui è esposta: Annalen, *306*, 142, 145, 171, 176, 197, 201, 225, 241 e 247 (1899); *311*, 241 (1900); *319*, 129, 144, 155, 180, 196, 211, 226; e si veda inoltre Ciamician, Gazz. chim. ital., 1905, II.

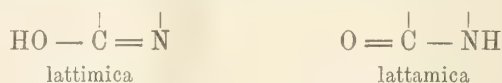
(2) L'ipotesi di Claus sulle valenze dirette verso un centro comune (Journ. prakt. Ch. *51*, 338 (1895) nella sua indeterminatezza non lascia invece in alcun modo prevedere i composti che possono derivare dalla sostanza d'origine.

(3) Ostwald, Lehrbuch allg. Chemie, II, 849 (1887).

Questo gruppo è caratterizzato dalla variabilità della valenza di uno degli elementi: nell'acido cianidrico, composto mediano, il carbonio è trivalente; nei nitrili tetra-; e negl' isonitrili bivalente.

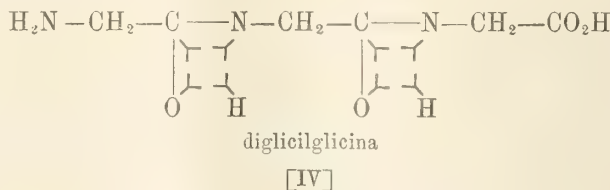
II Gruppo. Vi appartiene un grandissimo numero di classi di corpi, ed ogni giorno se ne scoprono nuovi casi, dovuti alla formazione di moltissimi nuclei mesoidrici tetragonali col variare della natura dei tre elementi polivalenti, che ivi si trovano. Ne piglierò in esame soltanto alcuni.

1. Il nucleo mesoidrico [II] dell'acido cianico lo troviamo in molte molecole organiche acicliche e cicliche a costituire in generale quella supposta tautomeria, che veniva limitata tra le due formole:

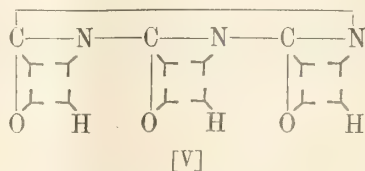
$$\underset{\text{lattimica}}{HO - \overset{|}{C} = \overset{|}{N}} \qquad\qquad \underset{\text{lattamica}}{O = \overset{|}{C} - \overset{|}{N}H}$$

Tra i composti a catena aperta basterà citare i polipeptidi: E. Fischer nelle sue numerose ricerche (¹) è riuscito sempre ad isolarne una sola forma cristallizzata, anche quando nelle molecole si trovassero assieme parecchi di quei gruppi, come più spesso avviene, i quali potevano far prevedere l'esistenza di diverse forme isomere. Questo fatto trova spiegazione ammettendo per tutti come stabile una forma costante, la mesoidrica [IV]. Esempio:

```
H2N—CH2—C——N—CH2—C——N—CH2—CO2H
        |ʏ ˥         |ʏ ˥
        |˩ ˧         |˩ ˧
        O  H         O  H
```

diglicilglicina

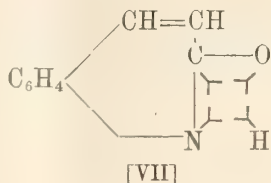
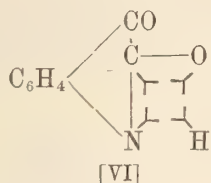
[IV]

Tra i composti ciclici rammenterò anzitutto l'acido cianurico, trimero del cianico, di cui da parecchio tempo si conoscevano pure due serie di derivati (all' O e all' N), e che un recente lavoro di Hantzsch (²) ha dimostrato pseudoacido, ciò che non troverebbe spiegazione nè con la struttura ossidrilica, nè con quella imidica. La sua formola [V] risulta dall' unione in catena esagonale di tre di quei nuclei mesoidrici:

```
┌─────────────────────────────┐
C———N———C———N———C———N
|ʏ ˥    |ʏ ˥    |ʏ ˥
|˩ ˧    |˩ ˧    |˩ ˧
O  H    O  H    O  H
```

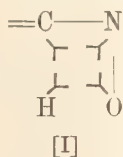
[V]

(¹) Berichte XXXIX, 530, Vortrag (1906).
(²) Berichte XXXIX, 137 (1906).

E mi limiterò a citare ancora il caso classico dell'isatina [VI], che diede origine all'ipotesi della pseudomeria di Baeyer [1], ed il carbostirile [VII], il cui comportamento chimico, com'è facile capire, viene completamente interpretato col solito meccanismo dell'apertura del nucleo mesoidrico all'N o all'O:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix} CO \\ C\!-\!O \\ N \quad H \end{matrix} \qquad C_6H_4\langle\begin{matrix} CH{=}CH \\ C\!-\!O \\ N \quad H \end{matrix}$$

[VI] [VII]

2. Se nel nucleo mesoidrico esaminato si pone in mezzo l'azoto tra gli altri due elementi polivalenti, ne risulta quest'altro [I]:

$$\begin{matrix} {=}C\!-\!N \\ H \quad O \end{matrix}$$

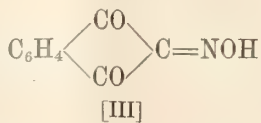
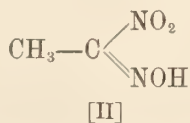
[I]

Noi non possiamo ancora dire se allo stato libero esso rappresenti l'acido fulminico, a causa delle scarse conoscenze su questo corpo: s'ignora difatti se questo sia un pseudoacido e se possa dare o no le due serie di derivati:

$$R - \overset{\|}{C} - N = O \qquad \overset{\|}{C} = NOR$$

I casi di mesoidria si presentano saturando le due valenze residuali del carbonio con radicali diversi. Essi sono dei più interessanti, perchè mostrano ad evidenza la necessità d'una nuova ipotesi, adatta a modificare le rigide nozioni strutturistiche attuali.

Difatti è avvenuto ad Hantzsch [2] che, dopo aver dimostrato pseudoacidi sia l'acido etilnitrolico [II] che l'isonitrosodichetoidrindene [III], perchè allo stato libero hanno una costante d'affinità molto minore di quella dell'acido acetico (trecento volte il primo e dieci volte il secondo), mentre i loro sali sono meno idrolizzati dell'acetato sodico, non potè costruire per mezzo della teoria strutturistica che una sola formola per ciascun corpo, e questa attribuì alla sostanza d'origine:

$$CH_3{-}C\langle\begin{matrix} NO_2 \\ NOH \end{matrix} \qquad C_6H_4\langle\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\rangle C{=}NOH$$

[II] [III]

pur essendo costretto ad ammettere che il gruppo isonitroso, di carattere

(1) Berichte XVI, 2188 (1883).

(2) Con Barth ed altri. Berichte, *35*, 210-226 (1902).

acido, per la vicinanza di radicali così fortemente negativi come $—NO_2$ e $C_6H_4<{CO \atop CO}>C=$ tenda a diventare indifferente; e non ha trovato alcun modo per rappresentare la costituzione dei sali.

Quest' insufficienza di teoria e la contradizione evidente con i fatti spariscono con le formole mesoidriche [IV] e [V], le quali non solo spiegano fedelmente tutto ciò che conosciamo:

[IV]

$$\begin{matrix} {NO_2 \atop CH_3}>C & — & N \\ \curlyvee & - & \curlyvee \\ \curlywedge & - & \curlywedge \\ H & & O \end{matrix}$$

ac. etilnitrolico

↓

$${NO_2 \atop CH_3}>C=N—ONa$$

sale sodico

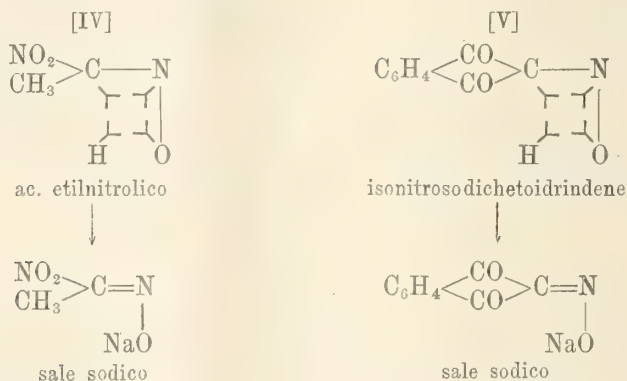
[V]

$$\begin{matrix} C_6H_4<{CO \atop CO}>C & — & N \\ \curlyvee & - & \curlyvee \\ \curlywedge & - & \curlywedge \\ H & & O \end{matrix}$$

isonitrosodichetoidrindene

↓

$$C_6H_4<{CO \atop CO}>C=N—ONa$$

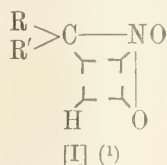
sale sodico

ma lasciano prevedere la possibilità dalla formazione dell'altra serie di derivati:

$${NO_2 \atop CH_3}>C(R)—NO \qquad C_6H_4<{CO \atop CO}>C(R)—NO$$

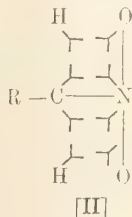
con l'apertura del nucleo mesoidrico dalla parte dell'ossigeno nella sostituzione dell'H con R; e quindi per es. del passaggio dai nitroli ai pseudonitroli.

3. Dal medesimo nucleo mesoidrico si possono far derivare i nitrocomposti alifatici [I], con la differenza che l'azoto vi è pentavalente:

$$\begin{matrix} {R \atop R'}>C & — & NO \\ \curlyvee & - & \curlyvee \\ \curlywedge & - & \curlywedge \\ H & & O \end{matrix}$$

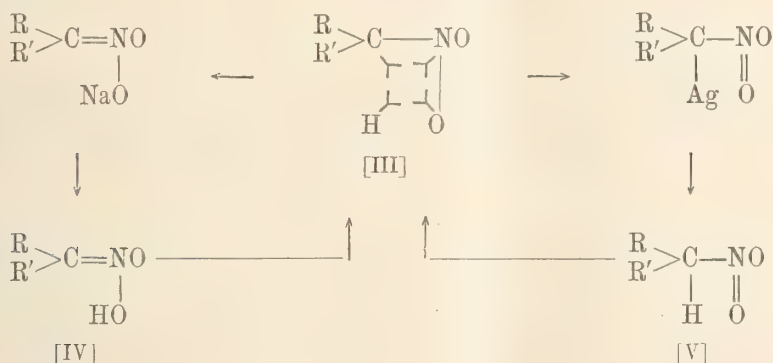
[I] (1)

(1) Per i nitrocomposti primarî meriterebbe d'esser presa pure in considerazione la formola bimesoidrica [II]:

$$\begin{matrix} & H & & O \\ & \curlyvee & - & \curlyvee \\ & \curlywedge & - & \curlywedge \\ R— & C & — & N \\ & \curlyvee & - & \curlyvee \\ & \curlywedge & - & \curlyvee \\ & H & & O \end{matrix}$$

[II]

che interpreta, tra le altre cose, più completamente la formazione di tutti i prodotti di

È stato dimostrato che allo stato libero sono tutti pseudoacidi ([1]) e danno due serie di sali (all'O con i metalli alcalini ed al C con l'Ag ([2])); le cui soluzioni trattate con la quantità equivalente d'acido cloridrico, a differenza di quelle recenti dei prodotti d'origine, appena ottenute hanno reazione fortemente acida e conducono bene l'elettricità, perchè i nitrocomposti si sono trasformati negl' isonitrocomposti, veri acidi ([3]).

Tutto questo interessante comportamento viene spiegato con la formola mesoidrica, e possiamo dire con questa soltanto finora:

$$\begin{array}{ccccc} {R \atop R'}>C=NO & & {R \atop R'}>C\text{——}NO & & {R \atop R'}>C-NO \\ \quad | & \longleftarrow & \quad H \quad O & \longrightarrow & \quad | \quad \| \\ \quad NaO & & [III] & & \quad Ag \quad O \\ \downarrow & & \uparrow \quad \uparrow & & \downarrow \\ {R \atop R'}>C=NO & & & & {R \atop R'}>C-NO \\ \quad | & & & & \quad | \quad \| \\ \quad HO & & & & \quad H \quad O \\ [IV] & & & & [V] \end{array}$$

I composti idrogenati del tipo [III] rappresentano le sostanze prime indifferenti; quelli [IV] gl' isonitrocomposti; e finalmente la probabilità dell'esistenza degli altri della formola [V], pure a funzione acida e capace di dar sali, come ho notato, a me pare risulti dalla differenza delle costanti d'affinità riscontrata a caso da Hantzsch e Veit ([4]) nelle due soluzioni preparate, nel modo sudetto, una dal sale potassico e l'altra da quello d'argento del dinitrometane. Per confermare però quest' ultima parte occorre estendere molto lo studio di confronto sulle proprietà di tali due differenti soluzioni, che sinora era capitato soltanto per caso.

La formola mesoidrica inoltre spiega la stabilità diversa degli isonitrocomposti, quale è stata riscontrata sperimentalmente. Difatti Hantzsch e Veit hanno dimostrato che l'isonitrometane è poco stabile; lo è di più l'isoni-

---

decomposizione, cui danno origine (Berichte, *32*, 613 (1899). Me ne occuperò in uno speciale lavoro sperimentale

([1]) Berichte, *32*, 600, 607 e 628 (1899).

([2]) Che i sali di Ag contengano questo metallo legato al carbonio, risulta dal fatto (Berichte, *32*, 636 (1899)) che trattati con ioduro di metile danno il nitrocomposto dell'idrocarburo superiore, per es.:

$$Ag-C(NO_2)_3 \xrightarrow{JCH_3} CH_3-C(NO_2)_3$$

([3]) Hollemaun, Rec. Trav. Chim., *15*, 365 e *16*, 162 e Hantzsch, loc. cit.

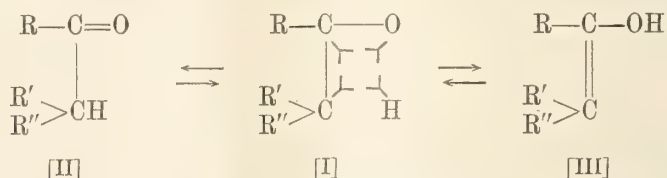
([4]) Loc. cit., 625-626.

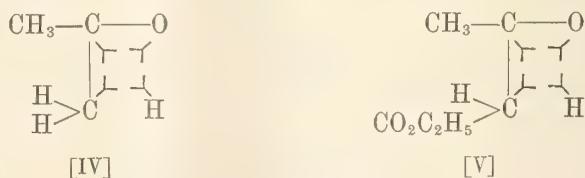
troetane; ma l'uno e l'altro esistono soltanto in soluzione e fugacemente; mentre sono ancora più stabili il fenilnitrometane ed i suoi prodotti di sostituzione con Br e $-NO_2$ nel fenile, tanto che si riesce perfino ad ottenerli anidri; però anch'essi hanno tendenza marcata a trasformarsi nel nitrocomposto indifferente d'origine.

Si può quindi asserire: *Quanto più complesso è il radicale* R, *tanto maggiore è l'influenza ch'esso esercita sul nucleo mesoidrico per farlo aprire, e quindi più facilmente si ottengono e sono più stabili uno o tutti e due i composti desmotropici idrogenati che possono formarsi con tale apertura.*

Questa legge è d'indole generale per tutti i composti mesoidrici, come vedremo sempre in seguito, ed in modo più dettagliato a proposito degli acidi organici, che sono stati più estesamente ed accuratamente studiati a questo proposito.

4. Limitandoci per ora alle conoscenze esposte, passiamo a considerare la tanto discussa forma chetoenolica, sorgente di estese ricerche e discussioni, che hanno lasciato sempre le questioni irresolute [1] e nella quale si sono riscontrati i più antichi e numerosi casi di desmotropia. La forma mesoidrica [I], che può dare origine alle due collaterali desmotropiche *on* [II] ed *ol* [III]:

$$\underset{[II]}{\begin{matrix} R-C=O \\ | \\ {}^{R'}_{R''}{>}CH \end{matrix}} \quad \rightleftarrows \quad \underset{[I]}{\begin{matrix} R-C\text{——}O \\ | \quad \curlyvee \; \curlyvee \\ {}^{R'}_{R''}{>}C \quad H \end{matrix}} \quad \rightleftarrows \quad \underset{[III]}{\begin{matrix} R-C-OH \\ \| \\ {}^{R'}_{R''}{>}C \end{matrix}}$$

ce ne spiega il comportamento: essa risente nella sua stabilità dell'influenza dei tre radicali R, R' e R''; e perciò, analogamente che nei nitrocomposti, il nucleo mesoidrico resta stabile e si ha quindi una sola sostanza idrogenata con due serie di derivati diversi se i radicali sono semplici, come nell'acetone [IV] e nell'etere acetoacetico [V]:

$$\underset{[IV]}{\begin{matrix} CH_3-C\text{——}O \\ | \quad \curlyvee \; \curlyvee \\ {}^{H}_{H}{>}C \quad H \end{matrix}} \qquad \underset{[V]}{\begin{matrix} CH_3-C\text{——}O \\ | \quad \curlyvee \; \curlyvee \\ {}^{H}_{CO_2C_2H_5}{>}C \quad H \end{matrix}}$$

e cade così il concetto gravemente erroneo, al quale tuttavia si è dovuto prestar fede finora, che queste ed altre sostanze della stessa natura siano miscugli dei due isomeri desmotropici *on* ed *ol* possibili, pur avendo pro-

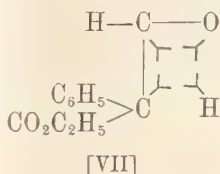
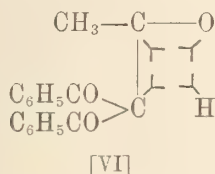
[1] Gazz. chim. ital. *34*, II, 208 (1904).

prietà fisiche costanti (1). Tenderà invece ad aprirsi se i radicali diventano più complessi, e più facilmente col crescere della complessità di essi, dando così origine a composti desmotropici aventi tutte le gradazioni di stabilità, da quella scarsissima per cui il nuovo composto appena messo in libertà si trasforma nell'isomero meso stabile (pseudomeria), a quella in cui i due isomeri allo stato libero, meso e desmotropico, hanno stabilità quasi uguale, tanto che basta variare il solvente o la temperatura per trasformare l'uno nell'altro e viceversa (vera desmotropia (2)). Esempî il dibenzoilacetone [VI] e l'etere formilfenilacetico [VII] (3):

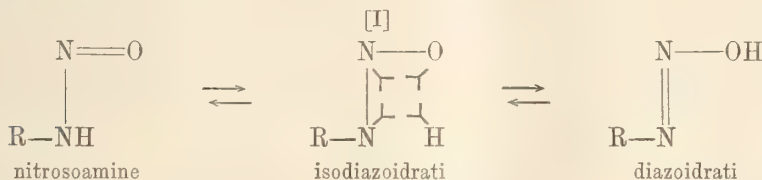
$CH_3—C——O$; $\frac{C_6H_5CO}{C_6H_5CO}>C$ ... H

[VI]

$H—C——O$; $\frac{C_6H_5}{CO_2C_2H_5}>C$ ... H

[VII]

che esistono allo stato libero sotto due forme, verosimilmente meso ed *ol*, mentre della forma *on* si hanno soltanto i derivati. Così per tutti i casi di desmotropia che si riscontrano in letteratura.

5. Fra i due atomi polivalenti del nucleo mesoidrico può mancare il carbonio, come per es. [I]:

N═══O │ R—NH	⇄	[I] N——O R—N H	⇄	N——OH ‖ R—N
nitrosoamine		isodiazoidrati		diazoidrati

ed alla stregua dei nuclei contemplati riuscirà facile al lettore prevedere tutti gli altri nuclei mesoidrici possibili ed il loro comportamento. In questa rassegna chi volesse avere una certa guida, potrebbe avvalersi delle triadi di elementi polivalenti contemplate da Laar (4) a proposito della sua ipotesi delle oscillazioni, nelle quali basterà introdurre i miei due concetti fondamentali delle valenze sdoppiabili e l'idrogeno in mezzo.

In generale, concludendo su questo gruppo, dirò che i nuclei mesoidrici tetragonali sono caratterizzati dal fatto che, a differenza di quelli triangolari del I gruppo, la valenza degli elementi che li costituiscono non muta con l'apertura di essi; ed a differenza di quelli del III gruppo possono dare

(1) Butlerow, Annalen *189*, 77 (1876); Laar, Berichte *18*, 648 (1885) e *19*, 730 (1886); Knorr, Annalen *303*, 133 (1898) e *306*, 350 (1899).

(2) Knorr, loc. cit.

(3) Berichte *25*, 1785 e *27*, 114; *20*, 2933 e *28*, 767; Annalen *277*, 184 e *291*, 147; Zeits. phys. Ch. *34*, 46:

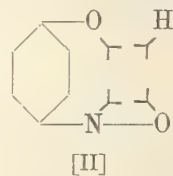
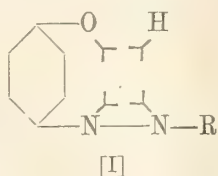
(4) Berichte *19*, 790 (1886).

soltanto due serie di derivati, desmotropici o di sostituzione che siano, di struttura che si può prevedere, per cui le ricerche che si possono eseguire in questo campo restano ben determinate.

III Gruppo. Lo possiamo riferire al II, con formazione cioè d'un nucleo tetragonale mesoidrico, nel quale però due soltanto dei tre atomi polivalenti che lo costituiscono sono legati tra loro direttamente per valenza intera, oltre che per la mezza valenza.

Oltre l'esempio dato avanti degli ossiazocomposti, siano essi o-, m-, o p- [I] rammenterò i cosidetti nitrosofenoli o chinonossime [II], che si possono intendere formati dagli ossiazo sostituendo il gruppo —N—R con —O

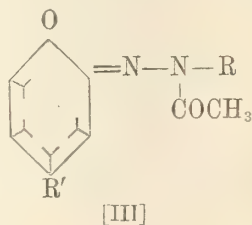
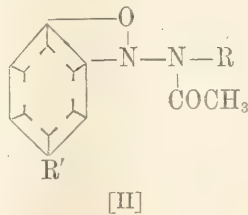
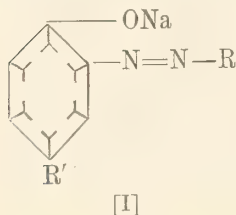
O H
N—N—R
[I]

O H
N—O
[II]

Evidentemente negl'isomeri o-, m-, o p- la distanza maggiore dei tre elementi polivalenti del nucleo mesoidrico renderà sempre meno stabile il nucleo medesimo; ciò che vien confermato dalla esperienza, la quale insegna che, pur essendo tutti questi corpi pseudoacidi (1), i composti para si prestano più facilmente a dare derivati di costituzione diversa dalla propria per trasposizione atomica.

Essendo il nucleo tetragonale mesoidrico costituito in un solo lato da valenza intera, l'apertura di esso per desmotropia o sostituzione dell'idrogeno può avvenire facilmente negli altri tre lati costituiti da mezze valenze; e perciò si possono formare, invece di due, tre serie di derivati diversi, come per es. nel caso degli ossiazo:

ONa
—N=N—R
R'
[I]

O
—N—N—R
COCH$_3$
R'
[II]

O
=N—N—R
COCH$_3$
R'
[III]

Lo stesso è da ripetere per i nitrosofenoli.

Ho riportato i doppî legami dell'esagono benzenico pure con valenze sdoppiate, perchè così si può comprendere più facilmente il meccanismo della

(1) Berichte *32,* 3089-3109 (1899); Gazz. chim. ital., loc. cit.

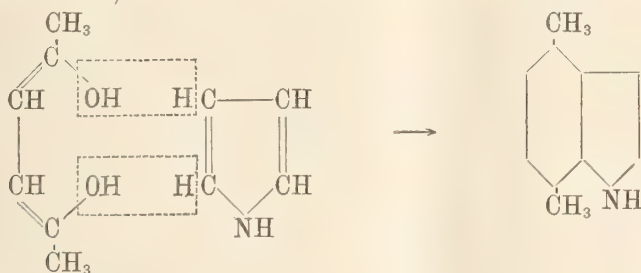
trasposizione, quando ad essa partecipa anche il nucleo aromatico, come nei derivati [III] (1).

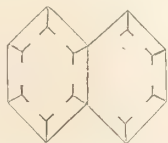
È chiaro che di queste tre serie possibili di derivati nei singoli casi qualcuna può mancare, per difficoltà maggiore di formazione.

Chimica. — *Sopra alcuni prodotti di condensazione dei pirroli* (2). Nota di G. Plancher e R. Ciusa, presentata del Socio G. Ciamician.

Alcuni anni or sono uno di noi (3), con diversi collaboratori, ha studiato le condensazioni che si hanno coi pirroli, a mezzo dell'acetato di zinco, sia da soli, sia con quantità equimolecolari di acetonilacetone, ed è arrivato alla conclusione che quei corpi si comportavano nel modo come se, preventivamente, una parte delle molecole si idrolizzasse in ammoniaca e nel corrispondente γ-dichetone o γ-chetoaldeide, e che in seguito questi ultimi reagissero alla loro volta sulle molecole di pirroli rimaste inalterate dando luogo ai prodotti finali della reazione.

Pei quali prodotti, a dir vero, solo in parte si potè arrivare ad accertare la costituzione. Così ad esempio, si potè esattamente stabilire che l'acetonilacetone reagisce sul pirrolo in questo modo: (assumendo in primo luogo la sua forma enolica).

```
      CH3                                          CH3
      C                                             |
    //   ┌─────────────┐                          /   \____
  CH    |OH       H|C────CH                      |    |    |
  |      └─────────────┘  ||    ||      ───→      |    |    |
  |      ┌─────────────┐  ||    ||                \  / \  /
  CH    |OH       H|C      CH                   CH3   NH
    \\  /└─────────────┘    \  /
      C                      NH
      CH3
```

venendo così a formare il Bz-4,7-dimetilindolo.

(1) Questa formola che io così propongo per l'esagono benzenico, ne spiega elegantemente e semplicemente il comportamento ancora meglio di quella data da Thiele (l. c.). Basterà dire per ora, per es., che rapprentando allo stesso modo la naftalina con la formola:

si capisce molto meglio che con qualunque altra formola data finora, perchè uno soltanto dei due nuclei mostri carattere più prettamente aromatico; e così, tra le altre cose, perchè per riduzione con l'interessante metodo di contatto descritto da Sabatier si ottenga soltanto la tetraidronaftalina.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Agraria dell'Università di Bologna.

(3) G. Plancher (con F. Cattadori ed E. Tornani). Ber. d. deutsch. chem. Ges. *35*, 2606;

Mentre questa costituzione è posta fuor di dubbio dal confronto del corpo così ottenuto, col prodotto di condensazione indolica del *p*-xililidrazone dell'acido piruvico; pei prodotti basici, ottenuti dai due isomeri dimetilpirroli, simmetrico (α, α^1) e asimmetrico $(\alpha\text{-}\beta^1)$, sia da soli che coll'acetonilacetone, la determinazione delle relative costituzioni resta tuttavia imprecisata e non ancora posta su basi sperimentali.

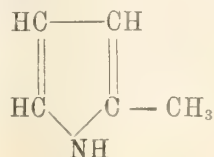
Noi abbiamo ripreso questo studio e ne comunichiamo qui i risultati, quantunque incompleti, per la partenza di uno di noi dal laboratorio di Bologna.

Anzitutto ci parve interessante vedere, se sostituendo all'acetonilacetone la succindialdeide nella reazione col pirrolo si poteva arrivare, anzi che ad un indolo metilato, all' indolo fondamentale stesso.

Avemmo a quest' uopo dalla gentilezza e dalla liberalità del chiar.mo prof. Carl Harries dell' Università di Kiel alcuni grammi della succindialdeide da lui ottenuta per scissione del pirrolo [1]. Causa però la sua grande alterabilità, la succinaldeide, che facemmo agire sul pirrolo nelle stesse condizioni che l'acetonilacetone, non ci condusse allo scopo. L'aldeide quasi istantaneamente si trasformò in un prodotto resinoso, sottraendosi pel seguito alla reazione; dalla quale non potemmo ricuperare che del pirrolo inalterato, senza traccie d' indolo.

Fallito questo tentativo, che però riprenderemo presentandosi *a priori* non privo di possibile successo, esaminammo anche se il pirrolo da solo potesse, trattato con acetato di zinco, dare l' indolo. Anche questa prova eseguita nelle stesse condizioni delle precedenti non ebbe esito felice. Questa pure dovremo in seguito ritentare in migliori condizioni.

La differenza tra il prodotto della reazione del pirrolo, con quelli dei pirroli dimetilici, quello neutro e questi basici, e l'esame della formula dei composti primitivi ci fece supporre che si arrivasse a veri indoli solo nel caso in cui nel pirrolo di partenza i due posti adiacenti al doppio legame pirrolico fossero occupati da idrogeno. Volemmo verificare anzitutto questa ipotesi facendo bollire con acetato di zinco l'α-metilpirrolo

```
HC——CH
||   ||
HC\ /C — CH3
   NH
```

sia da solo sia con acetonilacetone.

Rendiconti dei Lincei, *11*, 2° sem., 210. Idem e E. Tornani, Gazz. chim. ital., *35*, 1, 461. Idem e A. Caravaggi, Rendiconti dei Lincei, *14*, 1° sem., 157.

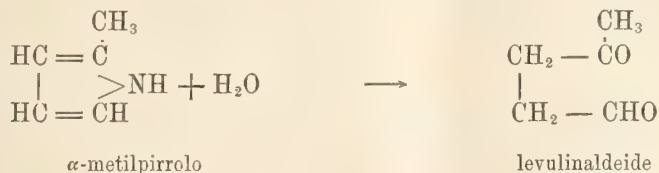
[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. *34*, 1488; *35*, 1183.

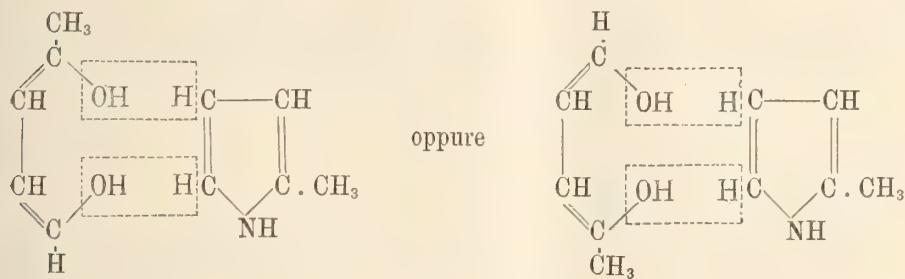
Tanto nell'un caso che nell'altro si ebbe formazione di corpi indolici, accertata qualitativamente a mezzo della formazione dei picrati colorati in modo caratteristico, rosso-granato, come li danno gli indoli.

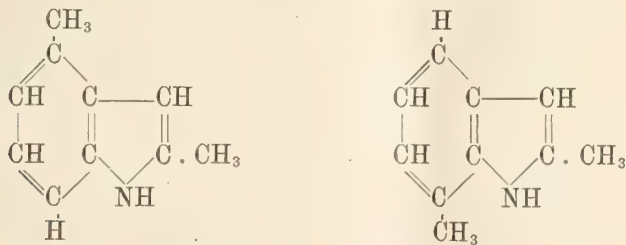
Il metilpirrolo secondo la nostra persuasione può reagire in due modi.

In entrambi dapprima una parte del pirrolo si deve idrolizzare in levulinaldeide.

```
       CH3                                   CH3
HC ═ C                                CH2 — CO
 |      >NH + H2O         ——>          |
HC ═ CH                               CH2 — CHO

  α-metilpirrolo                      levulinaldeide
```

in seguito poi la levulinaldeide può agire in due modi differenti e cioè

```
 CH3                                        H
  C                                         C
 //  \                                     //  \
CH   OH    H C——CH                        CH   OH    H C——CH
 |           ||   ||        oppure         |           ||   ||
CH   OH    H C    C.CH3                   CH   OH    H C    C.CH3
  \\  /         \  /                        \\  /         \  /
   C             NH                          C             NH
   H                                         CH3
```

dando luogo rispettivamente ai due Py-Bz-dimetilindoli

```
      CH3                    H
       C                     C
     //  \                 //  \
    CH    C——CH           CH    C——CH
     |    ||   ||          |    ||   ||
    CH    C    C.CH3      CH    C    C.CH3
     \\  /  \  /           \\  /  \  /
       C     NH              C     NH
       H                     CH3
```

pur restando possibile che una delle due direzioni della reazione sia la preferita e uno dei derivati si formi in assoluta prevalenza sull'altro.

Un altro modo di reagire potrebbe pure essere quello che la levulinaldeide reagendo dall'altro lato del pirrolo desse luogo come nel caso dei dimetilpirroli a corpi di natura basica, analoghi ai descritti, e che possono per la stessa ragione sopra detta essere di due forme.

Condensazione dell'α-metilpirrolo con acetato di zinco. — Grammi cinque di α-metilpirrolo sciolti in cento grammi di acido acetico al 90 %

addizionati di gr. 10 di ossido di zinco si fanno bollire energicamente per 24 ore successive in apparecchio a ricadere. Trascorse le quali si scaccia la maggior parte dell'acido acetico distillandolo a pressione ridotta. Il residuo venne alcalinizzato leggermente con potassa e distillato al vapor d'acqua. Nel primo distillato si sente forte l'odore di ammoniaca, il susseguente assume odore indolico assai leggero. Si estrae ripetutamente con etere, e l'estratto si sbatte quindi con acido cloridrico molto diluito per togliergli i prodotti basici.

La soluzione eterea seccata su carbonato potassico lascia per residuo un olio bruno e denso che venne distillato a pressione ridotta e passò quasi completamente a 180° e 20 mm. di pressione.

Di fresco distillato si presenta come un olio di debole odore fecale, lentamente alterabile alla luce ed all'aria. Se ne preparò il picrato trattando la sua soluzione benzolica calda colla quantità calcolata di acido picrico. Per raffreddamento si depositò in una massa di aghi finissimi rosso-bruni. Questo picrato si altera all'aria umida ma si conserva bene in atmosfera secca.

Fonde dopo ripetute cristallizzazioni dal benzolo a 158°-159°.

Gr. 0,1699 di sost. diedero gr. 0,3205 di CO_2 e gr. 0,0551 di H_2O.

In cento parti

Calcolato per $C_{10}H_{11}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$	Trovato
C 51,33	C 51,44
H 3,74	H 3,60

Come si vede i dati analitici concordano colla composizione voluta da un dimetilindolo.

Nell'acido cloridrico diluito passò in traccie una sostanza basica, e che fu identificata per piridina, che però proveniva, come verificammo, dal prodotto primitivo, l'α-metilpirrolo, per essere esso stato preparato secondo A. Pictet per via pirogenica (¹).

Di altre basi nessuna traccia.

Sembra dunque che si sia formato uno solo degli indoli possibili, o almeno che uno sia in grande prevalenza sull'altro come si arguisce dal picrato che si ottiene.

Il dimetilindolo ottenuto può essere

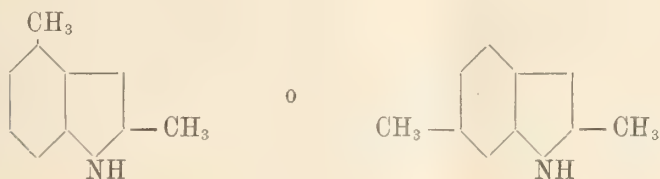
— CH_3
CH_3 NH

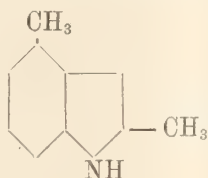
oppure

CH_3
— CH_3
NH

(¹) Ber. d. deutsch. chem. Ges. *37*, 2793; *38*, 1947.

e deve ottenersi anche condensando con cloruro di zinco il *m*-tolilidrazone dell'acetone. Anche in questo caso possono formarsi due isomeri, cioè:

CH_3 — CH_3 NH o CH_3 — — CH_3 NH

Siccome i prodotti che derivano dall'α-metilpirrolo non possono avere il metile che o nel posto 4, o nel posto 7, così è verosimile che essendo l'indolo ottenuto in questa reazione identico al primo, deve avere delle due la prima forma, cioè dovrà essere probabilmente il 2,4-dimetilindolo.

CH_3 — CH_3 NH

Preparazione del 2,4-dimetilindolo dal m-tolilidrazone dell'acetone. — Otto grammi di *m*-tolilidrazina, preparata col metodo di Meyer e Lecco [1], furono mescolati con quattro grammi di acetone. La massa si riscalda e si separa dell'acqua. La reazione si compie riscaldando il miscuglio a bagno-maria per due ore. L'idrazone così formato si scioglie in etere e l'etere si secca con carbonato potassico anidro. Dopo evaporato il solvente si distilla l'idrazone a pressione ridotta; passa quasi tutto a 140° e 22 mm. di pressione. L'idrazone così purificato si condensa mescolandolo con 5 volte il peso di cloruro di zinco e riscaldando il miscuglio in bagno d'olio a 180° per alcuni minuti. Dopo raffreddamento si scioglie il tutto in acido cloridrico diluito e si estrae con etere. Dopo evaporato l'etere, l'indolo vien distillato col vapor d'acqua, estratto con etere un'altra volta, ed infine, dopo aver seccato la soluzione eterea, ed evaporato il solvente a bagno maria, distillato a pressione ridotta. La maggior parte passa a 180° e 20 mm. di pressione. Si ottiene un liquido denso di debole odore fecale, che fu trasformato nel picrato corrispondente aggiungendo alla soluzione in poco benzolo anidro la quantità calcolata di acido picrico. Si riscalda a bagno-maria sino a completa soluzione e per raffreddamento si ha una massa di cristalli aghiformi minutissimi d'un color rosso-bruno e perfettamente identici ai cristalli del picrato del dimetilindolo ottenuto dall'α-metilpirrolo. Questo picrato fonde

[1] B. *22*, 841; B. *16*, 2976.

a 158°-159° e mescolato col precedente conserva inalterato il punto di fusione [1].

Colgo l'occasione per esprimere le mie idee attuali sulla costituzione delle tre basi isomere $C_{12}H_{15}N$, ottenute:

1ª Condensando l'α-α'-dimetilpirrolo sia da solo che con acetonilacetone (I).

2ª Condensando l'α-β'-dimetilpirrolo (II).

3ª Condensando l'α-β'-dimetilpirrolo coll'acetonilacetone (III).

Alla prima fu assegnata come probabile la formola

(I)

```
        CH3      CH3
        |        |
CH  =   C  — C = C\
|            |      >NH
CH  =   C  — C = C/
        |        |
        CH3      CH3
```

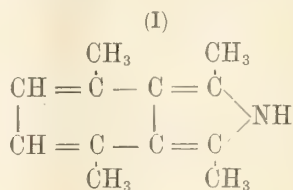
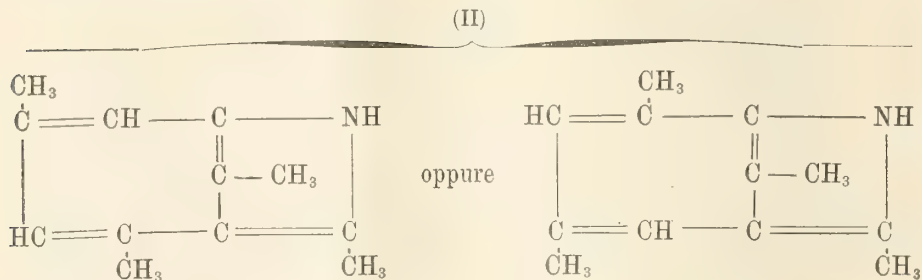
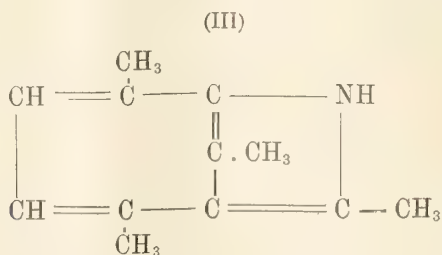
alla seconda o quella

(II)

```
CH3
|
C ═══ CH ─── C ──────── NH               HC ═══ C ──── C ──────── NH
|            ║          |                 |     |      ║          |
|            C — CH3    |      oppure     |    CH3     C — CH3    |
|            |          |                 |            |          |
HC ═══ C ─── C ════════ C                 C ═══ CH ─── C ════════ C
       |                |                 |                       |
       CH3              CH3               CH3                     CH3
```

alla terza quella

(III)

```
       CH3
       |
CH ═══ C ─── C ──────── NH
|            ║          |
|            C . CH3    |
|            |          |
CH ═══ C ─── C ════════ C — CH3
       |
       CH3
```

[1] Il dimetilindolo da noi ottenuto è molto probabilmente identico a quello ottenuto da M. Dennstedt per azione dell'acido solforico sul cloridrato del dimetildipirrolo corrispondente all'α-metilpirrolo. Ber. d. deutsch. chem. Ges. *21*, 3439.

Attribuii a questi corpi la formola predetta, perchè supponevo che questa fosse una reazione tra i γ-dichetoni e l'idrogeno pirrolico e che quindi la saldatura dell'acetonilacetone col pirrolo avvenisse al posto in cui si trovano gli idrogeni eliminabili, qualunque esso sia; e perchè allora non ebbi ben presente alcune proprietà delle basi indoliniche ed indoleniniche, allora allo studio. Tutti questi corpi conterrebbero nella loro formula il nucleo pirrolico

```
 —C———C—
  ‖     ‖
 —C\   /C—
    \ /
    NH
```

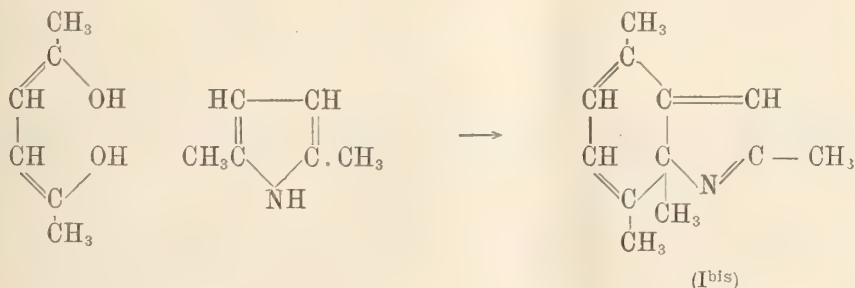
e sarebbero quindi dei veri pirroli sostituiti.

Fin d'allora mi parve eccessiva la basicità di questi corpi, che io credetti in certo qual modo spiegabile coll'incremento di proprietà alcaline che presentano i pirroli superiori di fronte al pirrolo.

Ma v'ha un altro argomento che getta il sospetto su queste formole, ed è questo:

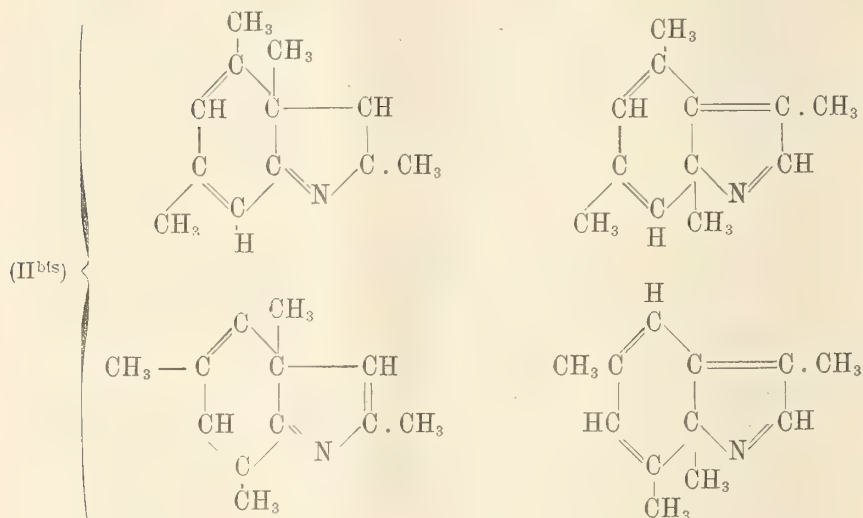
Malgrado la grande analogia e la piccola differenza che esiste tra la base ottenuta dall'α, α'-dimetilpirrolo (I), e quelle ottenute dall'altro dimetilpirrolo (II e III) esiste nelle loro formule una grande differenza. Nella prima si possono discernere due nuclei, uno idroaromatico di sei atomi di carbonio ed uno pirrolico; nelle altre invece un nucleo di sette atomi ed un pirrolico, condizioni queste che dovrebbero influire molto più sulle proprietà di queste basi.

Ora propendo invece ad ammettere che, per mezzo della sua forma enolica, l'acetonilacetone, agisca sempre sul doppio legame pirrolico o, per esprimermi meglio, sempre si attacchi ai due atomi di carbonio adiacenti al doppio legame.

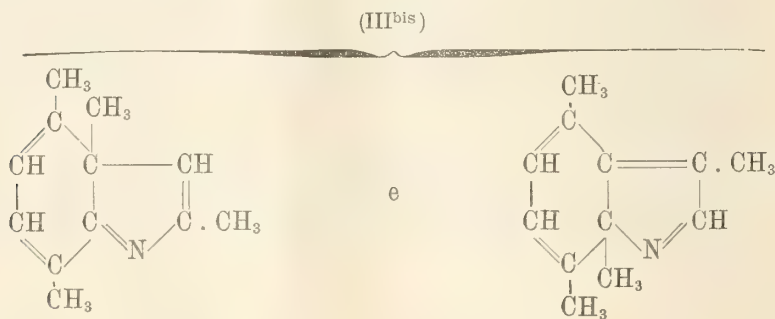
```
   CH3                                           CH3
    |                                             |
    C                                             C
  // \                                          // \
CH    OH       HC———CH                        CH    C=====CH
|              ‖     ‖           ——>          |     |
CH    OH    CH3C\   /C.CH3                    CH    C\    /C — CH3
  \\ /           \ /                            \\ / | \N//
    C             NH                              C  CH3
    |                                             |
   CH3                                           CH3
                                                       (I^bis)
```

Le basi che in tal modo verrebbero a formarsi dovrebbero avere una speciale formula pirroleninica.

A quella dal dimetilindolo simmetrico spetterebbe la formula (I^{bis}) scritta sopra.

A quella dal dimetilpirrolo asimmetrico, una delle quattro (II^bis^) formole

```
            CH3                              CH3
            |  CH3                           |
            C  |                             C
          //  \|                           //  \
        CH     C————CH                   CH     C=====C.CH3
        |      |     |                   |      |     |
        C      C     C.CH3               C      C     CH
       / \\   / \\  /                   / \\   /|\\  //
   CH3     C      N                  CH3    C  |  N
           |                                |  CH3
           H                                H
(II^bis)
              CH3                           H
            C  |                            |
          //  \|                            C
 CH3 — C       C————CH                    //  \
       |       |     ||            CH3 C       C=====C.CH3
       CH      C     C.CH3             |       |     |
         \    / \\  /                  HC      C     CH
           C      N                      \\   /|\\  //
           |                               C   |  N
           CH3                             |   CH3
                                           CH3
```

Per quella dall'acetonilacetone e dimetilpirrolo asimmetrico sarebbero possibili due formule

(III^bis)

```
   CH3                                          CH3
   |  CH3                                       |
   C  |                                         C
 //  \|                                       //  \
CH    C————CH                               CH     C=====C.CH3
|     |     ||                 e            |      |     |
CH    C     C.CH3                           CH     C     CH
  \\ /  \\ /                                  \\  /|\\  //
    C     N                                     C  |  N
    |                                           |  CH3
    CH3                                         CH3
```

Queste spiegherebbero la basicità di questi corpi meglio delle altre; conserverebbero una più stretta relazione, con la reazione per la quale si forma il Bz-4,7-dimetilindolo.

Sento il bisogno di ripetere che queste come le prime formule proposte non hanno ancora altro che un valore aprioristico, ed esprimo su di esse il massimo riserbo.

Tuttavia quanto ho esposto mostra quanto si presenti complessa la risoluzione della costituzione di questi prodotti.

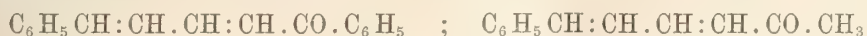
G. Plancher.

Chimica. — *Azione dell'idrossilamina sui chetoni del tipo* R.CH:CH.CH:CH.CO.R. [1] Nota di R. Ciusa, presentata dal Socio G. Ciamician.

Lo studio della facoltà di addizionarsi di diverse sostanze al legame etilenico ha formato e forma tuttora oggetto di numerose ed interessanti ricerche [2]. Per l'addizione dell'idrossilamina, che fu studiata da Harries [3], Posner [4] ed altri [5], fu osservato che essa avviene per lo più abbastanza difficilmente ed in condizioni speciali di esperienza [6].

Per questa ragione acquistano speciale importanza le ricerche eseguite da G. Minunni sull'azione dell'idrossilamina sui chetoni dal tipo del dibenzalacetone [7]. Per ebullizione della soluzione alcoolica di questi chetoni con cloridrato di idrossilamina, in presenza di acetato sodico, quest'autore ottiene, come prodotto principale della reazione, le corrispondenti idrossilaminossime. La più facile formazione di questi composti è probabilmente da attribuirsi alla natura dei radicali collegati al legame etilenico. Ed invero i precedenti ricercatori, salvo qualche rara eccezione [8], non si erano occupati di questa reazione che su corpi delle serie alifatica o aliciclica, molto differenti dai corpi suddetti.

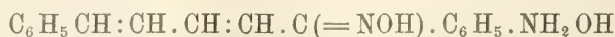
Allo scopo di vedere quanto influisca la differenza dei radicali sostituenti sull'andamento di questa classe di reazioni, mi è sembrato non privo di importanza studiare il comportamento del cinnamilidenacetofenone e del cinnamilidenacetone:

$$C_6H_5CH:CH.CH:CH.CO.C_6H_5 \quad ; \quad C_6H_5CH:CH.CH:CH.CO.CH_3$$

rispetto all'idrossilamina. In questi due chetoni il legame etilenico, *coeteris paribus*, è influenzato nel primo chetone dal benzoile, nel secondo dall'acetile.

Su questi due chetoni, in soluzione alcoolica bollente, ho fatto agire il cloridato di idrossilamina, in presenza di acetato sodico per lo stesso tempo, I risultati dell'esperienza mostrarono, come era da prevedersi per quanto ho

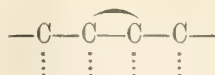
[1] Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica Agraria della R. Università di Bologna.
[2] Vorländer, A. *341*, 1. A. *345*, 155.
[3] A. 330, 185, B. *31*, 1380; 1808.
[4] B. *36*, 4305.
[5] Gattermam und Stockhausen B. *25*, 3356; Garelli, B. *26*, 603; Knoevenagel e Weissgerber B. *28*, 2995; lo stesso e Renner, B. *30*, 251.
[6] A. *330*, 203.
[7] G. *27*, II, 263; *29*, II, 387, 404. Rendiconti Acc. Lincei, *14*, II, 420.
[8] Claus J. p. Ch. 54, 405, Vorländer, B. *30*, 2270.

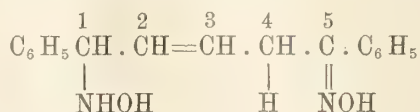
detto più sopra, che i due chetoni reagiscono molto diversamente l'uno dall'altro: mentre il primo dà in massima parte un'idrossilaminossima

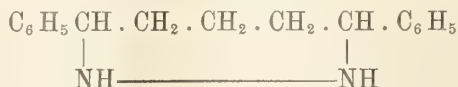
$$C_6H_5CH:CH.CH:CH.C(=NOH).C_6H_5.NH_2OH$$

il secondo dà solamente l'ossima normale

$$C_6H_5CH:CH.CH:CH.C(=NOH).CH_3.$$

Lo studio di questi due chetoni presenta inoltre un interesse speciale, dato il sistema dei due doppi legami coniugati in essi presente. In un sistema tale si ha, se si vuole applicare la nota regola di Thiele, che gli atomi di carbonio non saturi sono gli estremi

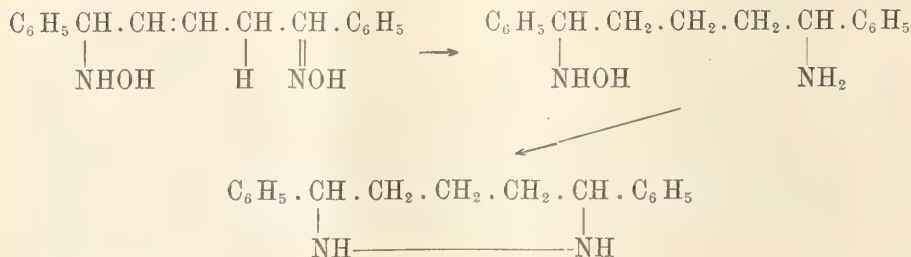
$$—C—\overset{\frown}{C—C}—C—$$
$$\vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots$$

e per la cinnamilidenacetofenonidrossilaminossima si può quindi ammettere che l'addizione dell'idrossilamina avvenga agli atomi di carbonio 1, 4

$$C_6H_5\underset{\substack{|\\NHOH}}{\overset{1}{CH}}.\overset{2}{CH}=\overset{3}{CH}.\underset{\substack{|\\H}}{\overset{4}{CH}}.\underset{\substack{\|\\NOH}}{\overset{5}{C}}.C_6H_5$$

così che, al prodotto di riduzione spetterebbe la formula

$$C_6H_5\underset{\substack{|\\NH}}{CH}.CH_2.CH_2.CH_2.\underset{\substack{|\\NH}}{CH}.C_6H_5 \quad (NH—NH)$$

prodotto formatosi attraverso le seguenti fasi intermedie

$$C_6H_5\underset{\substack{|\\NHOH}}{CH}.CH:CH.\underset{\substack{|\\H}}{CH}.\underset{\substack{\|\\NOH}}{CH}.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5\underset{\substack{|\\NHOH}}{CH}.CH_2.CH_2.CH_2.\underset{\substack{|\\NH_2}}{CH}.C_6H_5$$

$$\swarrow$$

$$C_6H_5.\underset{\substack{|\\NH}}{CH}.CH_2.CH_2.CH_2.\underset{\substack{|\\NH}}{CH}.C_6H_5 \quad (NH—NH)$$

e di cui fu preparato ed analizzato un monobenzoil derivato. Ad ogni modo lo studio della costituzione di questo prodotto di riduzione formerà oggetto di una prossima Nota.

Parte sperimentale

1. *Azione dell'idrossilamina sul cinnamilidenacetone.* — Ad una soluzione alcoolica di gr. 7,4 di chetone si aggiungono separatamente soluzioni

alcooliche di gr. 12 di acetato sodico cristallizzato e gr. 5 di cloridrato di idrossilamina; in tutto si adoprano 180 cm.^{3} di alcool. Il miscuglio, senza separare il cloruro sodico formatosi, si fa bollire a ricadere sei ore. Si filtra e dal liquido filtrato, mantenuto a 0° per alcune ore in ghiacciaia, si separa una sostanza bianchissima cristallina, solubile negli alcali e riprecipitabile cogli acidi diluiti. Cristallizzata sino a punto di fusione costante, dà all'analisi il seguente risultato:

gr. 0,1370 di sost. diedero 9,6 cm.^{3} d. N (23°,756 mm.)

$C_{12} H_{13} ON$ Calc. 7,48. Trovato 7,86.

Questa sostanza fonde a 153° ed è identica alla cinnamilidenacetonossima, già preparata da M. Scholtz (1) che trovò lo stesso punto di fusione.

2. *Azione dell'idrossilamina nel cinnamilidenacetofenone.* — Ad una soluzione alcoolica di gr. 10 di chetone si aggiungono separatamente soluzioni alcooliche di gr. 12 di acetato sodico e gr. 5 di cloridrato di idrossilamina; in tutto si adoperarono 150 cm.^{3} di alcool. Il miscuglio senza filtrare il cloruro sodico formatosi, si fa bollire a ricadere per sei ore. Dal filtrato per raffreddamento si separa una sostanza bianca cristallina che fu ricristallizzata dall'alcool sino a punto di fusione costante.

All'analisi si ebbero i seguenti risultati:

gr. 0,1529 di sost. diedero gr. 0,4058 di CO_2 e gr. 0,0906 di H_2O
gr. 0,1122 di sost. diedero 9,8 cm.^{3} di N (15°,746 mm.)

$C_{17} H_{12} O_2 N_2$ Calc. C: 72,34; H: 6,37; N: 9,92.
Trovato » 72,31; » 6,58; » 10,02.

Risultati che portano ad ammettere che la sostanza in questione e la cinnamilidenacetonidrossilaminossima.

Questa sostanza è abbastanza solubile in alcool e cloroformio, poco solubile in etere e benzolo, insolubile in acqua e solubilissima in acido acetico. È abbastanza solubile in acido cloridrico, ma la soluzione, come pure quella ottenuta sciogliendo a caldo l'idrossilaminossima in potassa, presto si intorbida e lascia separare una resina. È insolubile in ammoniaca. La soluzione in acido acetico glaciale dà per aggiunta di acido nitrico concentrato, una colorazione verde con fluorescenza azzurra. Cristallizza dall' alcool in aghi incolori e fonde a 161°.

I tentativi per prepararne un derivato acetilico, come pure quelli per prepararne un derivato benzoilico, fallirono, perchè la sostanza si resinifica facilmente a contatto dell'anidride acetica o del cloruro di benzoile.

Dalle acque madri della cinnamilidenacetofenonidrossilaminossima si separa per evaporazione spontanea del solvente, assieme a piccole quantità di

(1) B. *28*, 1730.

idrossilaminossima, una sostanza cristallina giallognola che fonde dopo le prime cristallizzazioni a 134° e per successive cristallizzazioni a 135°. Questa sostanza forma aghi lunghi bianchi, solubilissimi in alcool caldo, poco in freddo, insolubile negli acidi e negli alcali acquosi; però, per aggiunta di potassa alla soluzione alcoolica tiepida, si ottiene una soluzione gialla e da cui gli acidi mettono in libertà la sostanza inalterata, che è da considerarsi come l'ossima normale del cinnamilidenacetofenone.

gr. 0,1442 di sost. diedero 7 cm.^{3} di N (15°,768 mm.).

$C_{17}H_{15}ON$. Calc. N 5,62; trovato 5,74.

Questa ossima era stata già preparata da M. Scholtz [1] che dà per punto di fusione 131°. Io l'ho preparata col metodo indicato da questo autore ed ho trovato per punto di fusione 135°, come pure ho osservato che, cosi preparata l'ossima non si scioglie negli alcali, ma la soluzione alcoolica non si intorbida per aggiunta di un alcali e prende la colorazione gialla caratteristica. È, in altre parole, identica a quella da me ottenuta. Il miscuglio delle due sostanze fonde a 135°.

3. *Riduzione della cinnamilidenacetofenonidrossilaminossima.* — Gr. 10 di sostanza si sciolgono in alcool amilico, circa 250 cm^3, in un pallone munito di refrigerante ascendente, ed alla soluzione bollente si aggiunge sodio in pezzettini, finchè se ne scioglie. La soluzione, che da principio si colora in rosso scuro, a poco a poco diventa giallo-chiara. Finita la reazione, si aggiunge acido acetico fino a reazione acida e si distilla la maggior parte dell'alcool amilico con vapor d'acqua. Il liquido rimasto si estrae con etere per liberarlo da un po' di resina formatasi e dalle ultime traccie di alcool amilico, e si alcalinizza quindi con ammoniaca. Si separa così una base oleosa che vien estratta con etere. Lo soluzione eterea seccata con ossido di bario lascia indietro dopo evaporazione completa dell'etere un olio denso incolore cui è mescolata un po' di piridina contenuta nell'alcool amilico. Se ne prepara perciò il benzoil derivato senz'altro aggiungendo la quantità calcolata di cloruro di benzoile alla base sospesa in potassa al 10 %. Si agita fortemente ed a lungo, indi si estrae con etere il miscuglio che deve avere reazione alcalina. La soluzione eterea, lavata prima con acido cloridrico diluito, poi con carbonato sodico, seccata su cloruro di calcio, dà per evaporazione completa del solvente un olio bruno denso che solidifica stemperandolo in un mortaio con pochissimo alcool. Il benzoil derivato fu cristallizzato da poco alcool sino a punto di fusione costante.

All'analisi si hanno dei numeri che concordano con un derivato monobenzoilico,

(1) Loc. cit.

gr. 0,1542 di sost. diedero gr. 0,4548 di CO_2 e gr. 0,1010 di H_2O

$C_{17}H_{19}N^2 . CO . C_6H_5$ Calc. C: 80,89; H: 6,74
Trovato » 80,43: » 7,27.

Questo derivato monobenzoilico cristallizza in aghi minutissimi molto solubili in tutti i solventi organici, e fondenti a 226°.

Queste ricerche, in cui per la prima volta fu dimostrata la differente influenza del fenile e del metile sulle proprietà additive del legame etilenico, rispetto all'idrossilamina, verrranno continuate ed estese ad altri chetoni dello stesso tipo.

Chimica. — *Sulla esistenza di prodotti d'addizione tra nitroderivati aromatici e sali alogenati del mercurio* [1]. Nota di Luigi Mascarelli, presentata dal Socio G. Ciamician.

Qualche tempo addietro [2], occupandomi dei sali doppî che i derivati jodilici formano col cloruro e col bromuro di mercurio, ebbi occasione di manifestare l'idea che, data la somiglianza di struttura tra nitroderivati e jodilderivati, era da supporsi che anche quelli fossero in grado di formare sali doppî dello stesso tipo. Anzi, ricerche sperimentali già fatte fin d'allora in questo senso, avevano assodato che taluni nitroderivati (come nel caso del p-nitrotoluolo) sono capaci di dare col cloruro mercurico sali abbastanza stabili, tanto che si possono isolare ed analizzare. Però il relativo sale col bromuro non potè allora essere preparato.

Il sale avuto col p-nitrotoluolo e sublimato non doveva ritenersi come caso eccezionale dovuto ad una pura casualità, ma bensì doveva considerarsi come indizio, che anche i nitroderivati hanno la proprietà di formare detti sali doppî. Tale proprietà doveva essere molto meno accentuata che non per i derivati jodilici, i sali col bromuro mercurico poi dovevano essere meno stabili dei relativi col cloruro.

Per dimostrare l'esistenza di questi sali occorreva quindi, come già fin d'allora facevo notare, ricorrere ad esperienze di altro genere. Difatti le ricerche sperimentali atte a risolvere la questione potevano essere dirette essenzialmente in due sensi.

In un primo senso potevasi vedere se i due costituenti il sale doppio sciolti in un terzo solvente, opportunamente scelto, vi producessero un abbassamento del punto di congelamento minore della somma degli abbassamenti

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna, agosto 1906.

[2] Rend. Acc. Lincei, *24*, II, 199 (1905) e Gazz. Ch. It., *36*, I (1906).

che il nitroderivato e il sale alogenato del mercurio produrrebbero se venissero sciolti separatamente. Qualora ciò si verificasse, è chiaro che tale fenomeno era dovuto al fatto che parte delle molecole del nitroderivato si univano, anche allo stato sciolto, al sale mercurico. Queste ricerche avevano ancora il vantaggio di dare una misura della relativa stabilità di tali prodotti di addizione.

In un secondo senso poi dovevasi compiere lo studio del diagramma completo della curva di fusione del miscuglio a composizione variabile in modo continuo dei due componenti, giacchè tale metodo è l'unico ed indiscutibile per decidere della esistenza di uno o più composti fra due sostanze.

E l'una e l'altra via fu seguita. La prima non ha permesso di trarre conclusioni di sorta riguardo all'esistenza di prodotti d'addizione, poichè gli abbassamenti ottenuti furono normali (almeno operando in soluzione diluita); ma siccome tali composti poterono essere dimostrati collo studio della curva di saturazione, così le determinazioni crioscopiche servirono a confermare vieppiù quanto risultò poi, cioè che detti composti sono pochissimo stabili, tanto che già in solventi associanti sono completamente scissi nei componenti. Tralascio quindi di riportare le determinazioni fatte riguardo al comportamento crioscopico di questi sali sciolti in uretano etilico; i risultati saranno riportati per esteso in altro luogo. Lo studio della curva di saturazione poi accertò la formazione di sali doppî tra sublimato e quasi tutti i nitroderivati sperimentati, e l'esistenza di sali col bromuro mercurico solo in quei casi in cui il relativo sale col cloruro mostra una certa stabilità.

Studio dell'andamento delle curve di saturazione.

Questo metodo, oltre essere quello che infallantemente può decidere della esistenza di composti fra due sostanze, può ancora risolvere la questione riguardante il numero e la composizione eventuale dei composti che si formano. L'esistenza di uno o più composti, come si sa, è dimostrata da uno o più massimi che la curva descrive, e la composizione è data dalla relativa composizione del miscuglio binario che gela (curva di congelamento) alla temperatura corrispondente al massimo della curva.

Lo studio venne fatto nel solito modo, cioè in una provetta Beckmann per crioscopia determinavo il punto di congelamento del solvente puro (nitroderivato), poi aggiungevo quantità sempre crescenti di sale mercurico e determinavo per ogni concentrazione la temperatura di solidificazione mediante termometro Beckmann diviso in centesimi o in decimi di grado secondo l'opportunità. In tutte queste determinazioni si nota che i sali alogenati del mercurio sono poco solubili nei nitroderivati aromatici, e che essi si sciolgono abbastanza facilmente scaldando la miscela oltre al punto di fusione del solvente. A concentrazioni piccole la miscela solidifica subito in massa solida presen-

tando il fenomeno del sopraraffreddamento: questi punti appartengono al ramo di curva su cui si separa come fase solida il nitroderivato. Crescendo nella concentrazione si osserva, durante il raffreddamento lento della massa, la comparsa di cristallini aghiformi leggeri; raramente la separazione di questi cristalli avviene con uno svolgimento di calore sufficiente da far risalire la colonna termometrica o anche solamente da arrestarla. Questi cristalli costituiscono il composto d'addizione, come si vedrà in seguito, e il tratto di curva spettante alla loro separazione come fase solida fu determinato per comparsa dei cristalli medesimi. Continuando ad aumentare la quantità di sale mercurico, si separa nel raffreddamento una polvere cristallina pesante (eccesso di sale mercurico): per ulteriore raffreddamento questa polvere va aumentando mentre la parte sovrastante della miscela si mantiene liquida, finchè si arriva ad una temperatura abbastastanza bassa a cui incominciano a comparire anche i cristalli esili del composto d'addizione. Abbassando ancora la temperatura, detti cristalli aumentano in numero, fino a che si giunge ad un punto in cui la massa solidifica completamente ed il termometro segna nettamente questa temperatura, che è quella corrispondente al punto eutettico tra solvente e composto d'addizione.

Tutte le curve ottenute per le sostanze ora studiate appartengono ad un solo tipo, a quello di due corpi capaci di dare un prodotto d'addizione instabile.

1. *Nitrobenzolo e cloruro mercurico.* — Il nitrobenzolo proveniva dalla fabbrica di Kahlbaum [1], venne distillato ripetutamente fino che si ottenne un prodotto bollente esattamente a 208°,5. Solidificava a + 5,67°. Il sublimato venne cristallizzato parecchie volte dall'acqua.

Come si vede dalla tavola I, in cui sono raggruppati i dati relativi a questo sistema, è possibile determinare alcuni punti spettanti al ramo di curva su cui è fase solida il nitrobenzolo (concentraz. 1-2). Alle concentrazioni 3-4-5 si separano cristallini esili del composto di addizione: oltre la concentrazione 5 si separa il cloruro mercurico. I fenomeni di equilibrio che avvengono in questo sistema risultano evidenti confrontando la fig. I costruita sui dati della tavola I [2].

2. *p-Nitrotoluolo e cloruro mercurico.* — Il p-nitrotoluolo purificato dall'alcool acquoso solidificava a 51-54°. La tavola II si riferisce a questo sistema; in essa sono riportate solo le concentrazioni principali. Su questi dati è costruito il diagramma della fig. II. Da questo si vede che i due com-

[1] Tutti i prodotti adoperati provenivano da questa fabbrica e vennero convenientemente purificati.

[2] Tutte le figure qui riportate sono costruite in modo che sulle ordinate furono riportate le temperature, sulle ascisse le concentrazioni in grammi di sale mercurico per 100 gr. di nitroderivato. La curva poi è limitata al tratto che interessa il composto da studiarsi.

ponenti formano bensì un composto, ma che però tale composto non può essere scaldato fino al suo vero punto di fusione, poichè già a temperatura bassa esso si scompone. Il punto eutettico fra solvente e sale doppio è tra

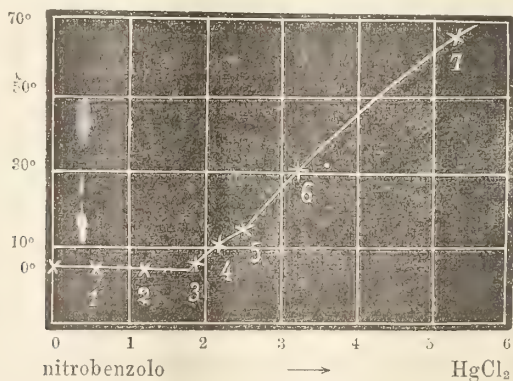



Fig. 1.

le concentrazioni 1-2, quello di scomposizione del composto, è prossimo alla concentrazione 5 ed alla temperatura di 108°. Il composto, si presenta in begli

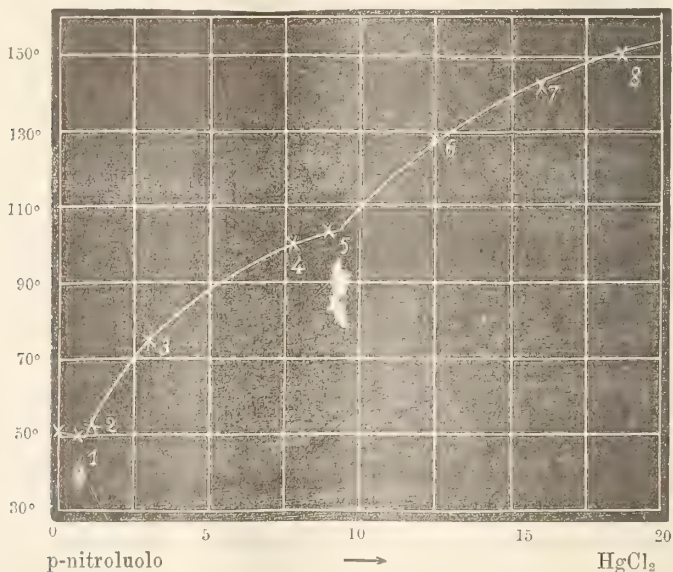



Fig. 2.

aghetti sottili, leggermente gialli. Oltre la temperatura di 108° si separa una polvere bianca cristallina: che essa sia cloruro mercurico venne stabilito asportando convenientemente questi cristalli dal rimanente liquido e dosando il mercurio allo stato di solfuro (°/₀ $HgCl_2$ trovato = 98,72. La differenza

da 100 è dovuta oltre che agli errori d'analisi ad acqua madre rimasta aderente ai cristalli).

L'esame della curva che esprime l'equilibrio fisico in questo sistema binario non permette di stabilire la composizione del sale doppio, che si forma in queste condizioni d'esperienza. Il metodo di van Bijlert per analizzare le fasi solide che si separano, non potè seguirsi causa la difficoltà di trovare una terza sostanza atta a far da indice pell'acqua madre. La prova fatta con fenolo dimostrò che la presenza di cloruro mercurico nella miscela disturbava la titolazione del fenolo togliendo ogni garanzia alla determinazione.

La composizione quantitativa di questi prodotti di addizione risulterà poi da ulteriori esperienze su miscele ternarie, che pubblicherò più avanti.

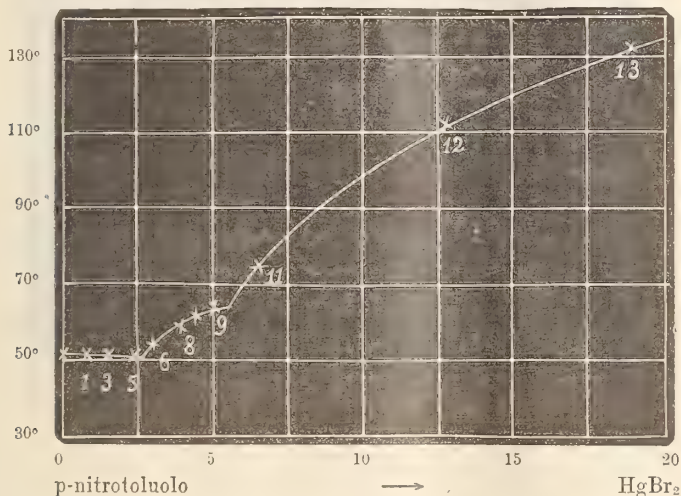



Fig. 3.

3. *p-Nitrotoluolo e bromuro mercurico.* Lo studio di questo sistema binario ha dimostrato che il p-nitrotoluolo è l'unico tra i nitroderivati esaminati che sia capace di dare un prodotto d'addizione col bromuro. Questo si comprende quando si pensi che il relativo sale col sublimato mostra fra tutti questi composti d'addizione la maggiore stabilità.

La tavola III raccoglie i dati di questo sistema e la fig. III ne dà il relativo diagramma. Anche il composto si presenta in aghetti sottili, leggermente gialli. Oltre la concentrazione 9 il bromuro si separa sotto forma di polvere cristallina [1].

4. *m-Nitrotoluolo e cloruro mercurico.* — Il m-nitrotoluolo sta fra i nitroderivati che non dànno sale doppio col sublimato, o per lo meno tale

[1] D'ora in avanti per brevità mi limito a riportare i diagrammi di quei soli sistemi in cui si forma composto. Le tavole coi relativi risultati sperimentali verranno pubblicate per esteso nella Gazzetta Chimica.

composto non si potè mettere in evidenza con sicurezza. Lo studio della curva non si fa bene, perchè nel tratto che potrebbe corrispondere al composto il liquido intorbida prima di gelare e non si possono fare letture attendibili.

5. *o-Nitrotoluolo e cloruro mercurico.* — L'o-nitrotoluolo purificato per distillazione bolliva a 218°, solidificava a — 4,1° (i trattati indicano come p. f. — 10,5°). Questo solvente prima di gelare presenta il fenomeno di sopraraffreddamento notevole.

Fra le due sostanze si forma un composto d'addizione che ha un campo d'esistenza minimo, tanto che poterono farsi due sole concentrazioni corrispondenti al ramo di curva su cui è fase solida il composto.

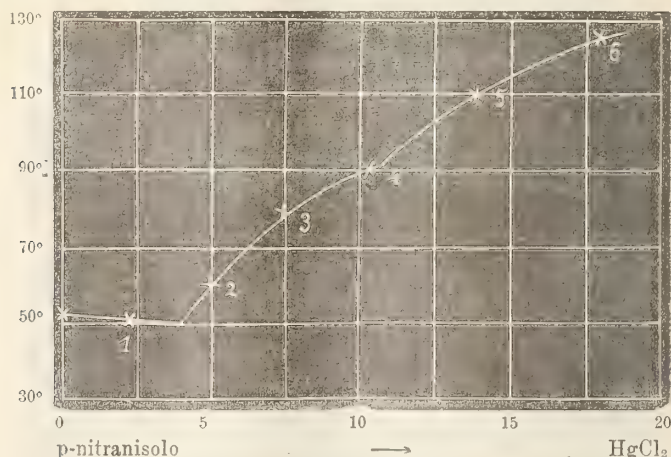



Fig. 4.

6. *p-Nitranisolo e cloruro mercurico.* — Il p-nitranisolo solidificava dopo purificazione dall'alcool a 51, 81°. In esso il sublimato è abbastanza solubile (circa 4 %). Il sale doppio (fig. IV) non è più stabile a circa 90° in presenza di un eccesso di sublimato; alla temperatura di 51° e alla concentrazione 4,1 %, come si ricava per interpolazione grafica, esiste il punto eutettico tra nitranisolo e composto.

7. *α-Nitronaftalina e cloruro mercurico.* — L'α-nitronaftalina solidificava a 58°. Fra le due sostanze si forma composto d'addizione, il punto eutettico tra nitroderivato e sale doppio esiste alla concentrazione di circa 2,1 % e alla temperatura di 57,3°. Il sale doppio si presenta sotto forma di sottilissimi fili quasi bianchi che invadendo il liquido comunicano alla massa l'aspetto di bambagia. Si scompongono a 82,4° circa. Essi costituiscono la fase solida nel tratto di curva compreso tra le concentrazioni 2-7 (fig. V).

Noto ancora come alcune prove fatte con p-nitrofenetolo e con m-dinitrobenzolo hanno dati risultati negativi. Le ricerche eseguite con quasi tutti i nitroderivati di cui sopra e joduro mercurico, dimostrarono che nessuno forma

prodotto d'addizione col joduro. I dati relativi a queste esperienze furono già pubblicati [1].

Da quanto precede si può concludere:

1) che è proprietà quasi generale dei nitroderivati aromatici il formare sali doppî col cloruro mercurico, e per questo si comportano in modo analogo ai jodilderivati coi quali hanno somiglianza di struttura;

2) che a differenza dei sali coi derivati jodilici essi sono assai poco stabili, tanto che nessuno ha un punto di fusione proprio;

3) che la proprietà di dare sali doppî col bromuro mercurico non è

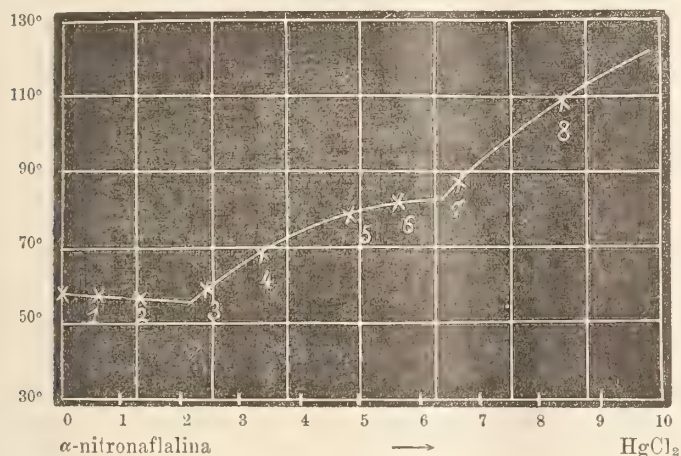



Fig. 5.

affatto generale pei nitroderivati aromatici, solo si manifesta con quei corpi che danno col sublimato un sale doppio relativamente stabile;

4) che i nitro- come i jodilderivati non formano sali col joduro mercurico.

Per ultimo ringrazio pubblicamente il laureando in chimica sig. Ugo Ascoli, per il valido e continuo contributo da lui portatomi nel presente lavoro.

Tavola I

Numero d'ordine	Quantità assolute in grammi		Concentrazione in gr. per 100 gr. solvente	Temperatura
	nitrobenzolo	Hg Cl_2		
	5.0	—	—	5.67°
1	—	0.0826	0 550	5.50
2	—	0.1832	1 221	5.33
3	—	0.2865	1.910	6.08
4	—	0.3284	2.190	11.5
5	—	0.3752	2.501	14.4
6	—	0.4809	3.206	31.2
7	—	0.7947	5.298	66.2

[1] Rend, Acc. Lincei, *15*, II, 192 (1906).

TAVOLA II

Numero d'ordine	Quantità assolute in grammi		Concentrazione in gr. per 100 gr. solvente	Temperatura
	p-nitrotoluolo	Hg Cl2		
	24.63	—	—	51°.34
1	—	0.1378	0.56	51.19
2	—	0.2782	1.13	52.9
3	7.21	0.2152	2 98	74.3
4	21.63	1.9140	7.77	101.3
5	—	2 2014	8 95	104.1
6	7.13	0.9008	12.64	128.4
7	12.64	2 0196	15.98	141.1
8	7.13	1.3314	18.67	152.4

TAVOLA III

Numero d'ordine	Quantità assolute in grammi		Concentrazione in gr. per 100 gr. solvente	Temperatura
	p-nitrotoluolo	Hg Br2		
	15 90	—	—	51°.54
1	—	0.1253	0.79	51.36
3	—	0 2317	1.46	51.24
5	—	0.4028	2.53	51.05
6	—	0.4631	2 91	52.42
8	—	0.6181	3.89	58.47
9	—	0.7253	4.56	61.77
11	—	1.0476	6 58	74.77
12	—	2.0373	12.81	112.2
13	—	3.0260	19.03	133.0
14	—	5.4995	34.59	158.5

Chimica. — *Sui sali di Roussin* [1]. Nota di I. Bellucci e C. Cecchetti, presentata dal Socio S. Cannizzaro.

In una Nota precedente [2] sullo stesso argomento, uno di noi ha reso noto che i sali di Roussin, con la quale indicazione si designano dal nome del loro scopritore una serie di ferronitrosolfuri, appartengono tutti alla formula generale $Fe^4(NO)^7S^3R'$, aq., dove con R' indicasi una base alcalina. Avendo in tal modo limitato il campo per lo studio successivo di questi sali ed eliminate alcune interpretazioni erronee, era nettamente indicato il materiale per le ricerche future sulla costituzione di tali composti.

Se la formola $Fe^4(NO)^7S^3R'$, aq., generalmente accettata, è quella che allo stato attuale delle conoscenze corrisponde meglio di ogni altra alla composizione centesimale dei sali di Roussin, va subito notato che intorno alla costituzione di tali composti poco o nulla si sa ancora.

Fra le molte questioni ancora insolute non si conosce infatti il grado di ossidazione dei quattro atomi di ferro; si sa soltanto che almeno uno di essi deve essere allo stato trivalente, poichè gli idrati alcalini precipitano a caldo soltanto uno dei quattro atomi di ferro, allo stato di sesquiossido idrato. Riguardo poi all'esistenza dei sette gruppi NO, non si sa nulla sulla vera funzione di essi nell'interno del radicale complesso $[Fe^4(NO)^7S^3]'$, questione certo molto ardua a chiarirsi se si pensa che la sua risoluzione, intimamente connessa con la conoscenza del grado di ossidazione degli atomi di ferro, soltanto per i nitroprussiati $[FeCy^5(NO)]R^2$, nei quali trovasi un solo gruppo NO ed un solo atomo di ferro, ha dato motivo a molte controversie e ad una lunga serie di laboriose ricerche.

Come è stato detto nella prima Nota (loc. cit.), noi abbiamo intrapreso delle ricerche tendenti a chiarire per quanto ci sarà possibile la costituzione dei sali di Roussin. La risoluzione completa del problema si presenta certo molto ardua di fronte allo sperimentatore, anche perchè molte cause sorgono a rendere malagevole tale studio. La preparazione infatti del materiale di partenza, vale a dire di uno dei sali di Roussin (di sodio o di potassio), offre uno scarso rendimento e va effettuata volta per volta, perchè il prodotto dopo poco tempo si decompone con molta facilità svolgendo vapori nitrosi. Questa debole stabilità caratterizza inoltre anche la maggior parte dei derivati di questi sali e va spesso congiunta a gravi difficoltà analitiche.

Fino ad oggi soltanto due sono le reazioni effettuate sopra i sali di Roussin le quali attirino l'attenzione per i risultati sicuri e concreti ai quali sono giunte.

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Roma.
[2] Bellucci e Venditori, Gazz. Chim. Ital., *35* (2), 518, 1905.

La prima reazione si basa sull'azione a caldo degli idrati alcalini. Con questa reazione, scoperta già dallo stesso Roussin, si sa finora che da ogni molecola di nitrosolfuro $Fe^4(NO)^7S^3R'$ si separa un atomo di ferro allo stato di sesquiossido idrato, mentre si svolgono contemporaneamente dei prodotti gassosi (N^2O ?) e dal filtrato cristallizza una nuova serie di nitrosolfuri di costituzione apparentemente più semplice ed alla quale spetta la formola generale $Fe(NO)^2SR'$. Questi nuovi nitrosolfuri, appena liberati dall'ambiente alcalino in cui si sono prodotti, sono ancora meno stabili degli originari e principalmente caratterizzati dalla grande tendenza a ritrasformarsi rapidamente in questi ultimi. Il meccanismo di tale passaggio reciproco non è affatto chiarito e su questa reazione molto interessante dei sali di Roussin occorrono certamente nuove speciali ricerche. Pawel che ha compiuto una serie di notevoli lavori nel campo di questi nitrosolfuri, ha proposto di chiamare i sali originarî di Roussin $Fe^4(NO)^7S^3R'$ col nome di « nitrosolfuri della 1ª serie » ed i prodotti che si originano da questi per azione degli idrati alcalini, cioè $Fe(NO)^2SR'$, col nome di « nitrosolfuri della 2ª serie », denominazioni che sono state poi mantenute e che all'occorrenza adotteremo anche noi. L'indicazione di sali di Roussin per non creare confusioni va però riferita ai soli nitrosolfuri originarî, poichè quelli della seconda serie non appaiono che come prodotto di una delle svariate demolizioni cui possono andare incontro i primi. I tipi di ferro-nitrosolfuri finora noti sono quindi soltanto i due indicati e cioè:

$Fe^4(NO)^7S^3R'$ (1ª serie)
$Fe(NO)^2SR'$ (2ª serie)

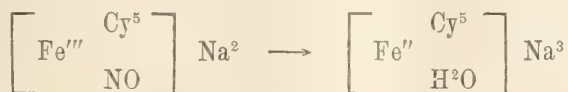
dal che appare che lo studio della loro costituzione piuttostochè sui primi dovrebbe affrontarsi sui secondi di composizione più semplice, qualora non si riflettesse oltre che alla minore stabilità di questi, alla loro grande tendenza a ripassare di nuovo nei nitrosolfuri originarî, tanto che in molte reazioni si ottengono direttamente da essi derivati proprî dei nitrosolfuri della prima serie.

L'altra reazione che presenta parimenti molto interesse è stata effettuata sui sali di Roussin da Hofmann e Wiede (¹), i quali hanno fatto agire la fenilidrazina pura sul sale di potassio $Fe^4(NO)^7S^3K, H^2O$. Siccome la reazione procedeva troppo vivace tra la fenilidrazina ed il nitrosolfuro secco, allo stato solido, essi l'hanno moderata aggiungendo a bassa temperatura la fenilidrazina (7 mol.) alla soluzione acquosa od anche alcoolica dello stesso nitrosolfuro (1 mol.). In tal modo la molecola $Fe^4(NO)^7S^3K$ si decompone svolgendo azoto e separando ossido ferrico, e si giunge in definitiva alla formazione del composto $Fe(NO)^2S.C^6H^5$, vale a dire all'etere fenilico dei nitro-

(¹) Zeitschr. f. Anorg. Chem., *11*, 288 (1896).

solfuri della seconda serie (¹). La molecola del sale di Roussin di fronte alla fenilidrazina si demolisce adunque profondamente dando luogo ad un altro tipo di sale. Siccome Hofmann e Wiede hanno parimenti ottenuto lo stesso etere fenilico facendo reagire in eguali condizioni sull'identico nitrosolfuro $Fe^4(NO)^7S^3K$ il nitrato di diazobenzolo invece della fenilidrazina, essi opinano che questa in tale reazione si trasformi in prima fase in diazobenzolo, a spese dei numerosi gruppi NO, ed infine con demolizione della molecola (svolgimento di azoto e separazione di ossido ferrico) vada a costituire l'etere fenilico $Fe(NO)^2S.C^6H^5$.

L'azione degli idrati alcalini e della fenilidrazina portano adunque ad una profonda modificazione dei sali di Roussin ed in entrambi i casi si passa ad un altro tipo di nitrosolfuri. Per quello che riguarda l'azione della fenilidrazina poteva ben supporsi che la sua azione si limitasse ai gruppi NO ed a qualche azione riducente verso gli atomi di ferro, a somiglianza di quello che la fenilidrazina stessa fa sopra un'altra categoria di sali ferrici nitrosati, vale a dire sopra i nitroprussiati, nel quale caso si effettua come è noto (²) la reazione:

$$\left[Fe''' \begin{matrix} Cy^5 \\ \\ NO \end{matrix}\right] Na^2 \longrightarrow \left[Fe'' \begin{matrix} Cy^5 \\ \\ H^2O \end{matrix}\right] Na^3$$

Nel caso del nitrosolfuro $Fe^4(NO)^7S^3K$ la fenilidrazina opera invece più profondamente. Ciò giustamente farebbe pensare alla debole resistenza offerta dall'edificio salino dei nitrosolfuri $Fe^4(NO)^7S^3R'$, anche perchè non è stato possibile finora di preparare qualche etere di tali nitrosolfuri, mentre se ne conoscono per i nitrosolfuri della seconda serie, tra i quali il fenilico sopra accennato.

Noi abbiamo voluto sperimentare sopra la molecola dei sali di Roussin l'azione di altri reattivi suscettibili come la fenilidrazina di reagire con i gruppi NO e di esplicare in pari tempo delle azioni riducenti; e ciò con la speranza di poter mantenere inalterato il tipo dei nitrosolfuri, a differenza di quello che abbiamo visto succedere colla fenilidrazina. È appunto nella presente Nota che riassumiamo i risultati di queste nostre ricerche.

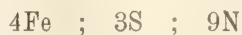
Come materiale di esperienza abbiamo impiegato il nitrosolfuro di sodio $Fe^4(NO)^7S^3Na, 2H^2O$, piuttostochè quello di potassio, poichè il primo si presta molto meglio del secondo data la sua maggiore solubilità nell'acqua. Prima di ogni altro abbiamo sperimentato l'azione dell'idrazina, allo stato

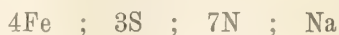
(¹) Realmente le formule dei nitrosolfuri della seconda serie anderebbero scritte con formola doppia, poichè Hofmann e Wiede (loc. cit.), con determinazioni crioscopiche in benzolo, hanno provato che i relativi eteri, etilico e fenilico, posseggono un peso molecolare doppio.

(²) Hofmann, Zeit. f. Anorg. Chem., *12*, 146, 1896.

di cloridrato, in soluzione debolmente alcalina [1]. Ad una soluzione acquosa concentrata del nitrosolfuro sodico, riscaldata fra 50°-60°, si aggiungeva una soluzione anch'essa leggermente riscaldata di cloridrato di idrazina, resa debolmente alcalina con idrato sodico. La quantità d'idrazina impiegata era in notevole eccesso rispetto a quella del nitrosolfuro. Agitando vivamente la miscela dei liquidi e riscaldando ancora per qualche tempo verso i 60° non tardano a comparire in seno al liquido dei magnifici cristallini neri lucenti, i quali ben presto vanno a formare uno strato al fondo del recipiente, mentre il liquido soprastante perde in gran parte il suo intenso colore. Durante la reazione non si avvertiva sviluppo di gas ed il liquido al termine di essa presentava ancora reazione alcalina.

Raccolto questo precipitato, si lavò con acqua nella quale è discretamente solubile, si seccò bene tra carta e poi su cloruro di calcio. Alle prove qualitative mostrò contenere ferro, solfo, ossidi di azoto, ma non più sodio; bollito con idrato sodico non svolgeva tracce di ammoniaca, mentre lasciava precipitare dell'ossido ferrico rosso. Quest'ultimo fatto, come pure la grande solubilità del composto nell'etere etilico, facevano presupporre che si trattasse di un nitro-solfuro del tipo di quelli della prima serie. All'analisi quantitativa questo nuovo prodotto dette i seguenti rapporti atomici:

$$4Fe \; ; \; 3S \; ; \; 9N$$

mentre per il nitrosolfuro sodico da cui si era partiti si ha:

$$4Fe \; ; \; 3S \; ; \; 7N \; ; \; Na$$

La scomparsa del sodio era accompagnata adunque dall'aumento di due atomi di azoto.

L'interpretazione più semplice di tale fatto, piuttostochè pensare a qualche altra reazione, era di supporre che la molecola dell'idrazina avesse sostituito l'atomo del sodio, vale a dire che si trattasse di un nitrosolfuro di idrazina. Le percentuali analitiche corrispondevano infatti esattamente alla formola di un nitrosolfuro di idrazina:

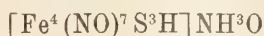
$$[Fe^4(NO)^7S^3H]N^2H^4$$

Per decidere se effettivamente si fosse in presenza di un nitrosolfuro di idrazina (della prima serie), si trattò la soluzione di esso con un sale talloso, nel quale caso si sarebbe dovuto originare il nitrosolfuro di tallio, uno dei più caratteristici della prima serie perchè quasi insolubile in acqua. Si ebbe infatti in tal modo un precipitato il quale convenientemente raccolto dette all'analisi risultati concordanti con la formola $[Fe^4(NO)^7S^3]Tl'$.

[1] L'alcali presente non deve essere preponderante, altrimenti si effettua la reazione per cui si passa ai nitrosolfuri della seconda serie.

Così parimenti trattando la soluzione del nitrosolfuro d'idrazina con eccesso di cloruri di rubidio, cesio e potassio, si ebbero precipitati i rispettivi nitrosolfuri, tutti della formola anidra $Fe^4(NO)^7 S^3 R'$ (1). Non v'era più dubbio che si trattasse di un nitrosolfuro di idrazina e che tali reazioni di spostamento della base fossero dovute a semplici azioni di massa dipendenti dalla concentrazione dei rispettivi reagenti.

Eguale comportamento di fronte al nitrosolfuro sodico si ebbe con l'idrossilammina, con la quale si sperimentò nelle stesse precise condizioni che con l'idrazina, giungendo al nitrosolfuro di idrossilammina:

$$[Fe^4(NO)^7 S^3 H] NH^3 O$$

È a notarsi soltanto che in questo caso, dopo effettuata la miscela delle due soluzioni, si richiede un riscaldamento maggiore, spinto anche su bagno-maria bollente, e tale da raggiungere la concentrazione necessaria per la cristallizzazione del prodotto.

Visto che l'idrazina e l'idrossilammina non erano in grado di reagire col radicale acido $[Fe^4(NO)^7 S^3]'$, limitandosi solo a salificarlo, si pensò di effettuare più convenientemente le reazioni sopra indicate tra il sale sodico $Fe^4(NO)^7 S^3 Na$ ed i cloridrati di idrazina e di idrossilammina, senza l'aggiunta dell'idrato sodico. Infatti la reazione riesce più agevole in tal caso, specialmente riguardo ai lavaggi del prodotto, e si ha un modo molto facile di preparare i due nitrosolfuri di idrazina e di idrossilammina, seguendo le norme sopra accennate. La reazione stessa effettuata in soluzione alcoolica dà modo di separare e raccogliere il cloruro sodico, prodotto secondario della reazione.

L'idrazina e l'idrossilammina agiscono dunque ugualmente sui sali di Roussin, tanto in ambiente acido che alcalino.

Ci parve interessante di vedere se anche il cloridrato di fenilidrazina si comportasse egualmente ai due cloridrati di idrazina e di idrossilammina. Si unirono nel modo indicato la soluzione del nitrosolfuro sodico con quella del cloridrato di fenilidrazina in eccesso; agitando si notò subito la comparsa di una sostanza nera oleosa, la quale col raffreddamento e con l'agitazione non tardò a rapprendersi in minuti cristallini neri lucenti. Questo prodotto oleoso già a priori non poteva scambiarsi con l'etere fenilico della seconda serie $Fe(NO)^2 S . C^6 H^5$ ottenuto da Hofmann e Wiede (loc. cit.) per azione della sola fenilidrazina. Questo etere infatti fonde a 179°. Le rea-

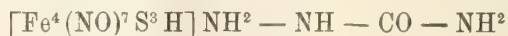
(1) Degno di nota si è che i nitrosolfuri alcalini che si formano per doppio scambio dal nitrosolfuro di idrazina, di per sè stesso anidro, si presentano anch'essi tutti allo stato anidro, senza molecole di acqua di cristallizzazione, che invece generalmente posseggono se preparati per altra via. Con ciò resta esclusa in modo definitivo qualsiasi lontana probabilità che delle molecole di acqua potessero in qualche modo entrare nella costituzione dei nitrosolfuri della prima serie.

zioni e l'analisi eseguite sul nostro composto, hanno dimostrato che esso è un nitrosolfuro di fenilidrazina:

$$[Fe^4 (NO)^7 S^3H] C^6 H^5 - NH - NH^2$$

La fenilidrazina si differenzia dunque notevolmente dall'idrazina e dall'idrossilammina a seconda che è usata allo stato di cloridrato o come base libera, nel primo caso limitandosi ad un doppio scambio con la base alcalina, nel secondo caso demolendo profondamente la molecola.

Per provare se questo comportamento dei nitrosolfuri si estendesse anche ad altre basi, abbiamo anzitutto scelto tra queste la semicarbazide, come una base che con qualche probabilità avrebbe potuto reagire con i gruppi nitrosi. Anche in tal caso però, com'era ormai prevedibile, non ababbiamo avuto che la formazione del nitrosolfuro di semicarbazide:

$$[Fe^4 (NO)^7 S^3 H] NH^2 - NH - CO - NH^2$$

Le reazioni da noi compiute dimostrano che se da un lato il complesso dei nitrosolfuri cede di fronte all'azione della fenilidrazina, esso si mostra completamente resistente di fronte ad altri energici reattivi quali l'idrazina e l'idrossilammina.

Appare del resto strano questo contrasto fra il comportamento della fenilidrazina che alla temperatura di 0°, come hanno provato Hofmann e Wiede (loc. cit.), demolisce così profondamente la molecola dei sali di Roussin, ed il comportamento dell'idrazina e dell'idrossilammina che anche con riscaldamento non alterano affatto la costituzione del sale.

Se le reazioni da noi effettuate non hanno portato a quei fenomeni di moderata riduzione, quali si potevano supporre, esse mettono tuttavia in chiara luce il forte carattere complesso di tali nitrosolfuri, in cui vediamo ad esempio una molecola di idrazina salificata in ambiente alcalino da un radicale acido in cui trovansi sette gruppi NO e degli atomi di ferro dei quali certamente qualcuno trovasi allo stato ferrico.

I nuovi nitrosolfuri da noi ottenuti, di bellissimo aspetto cristallino, nero lucente, presentano anche una notevole stabilità; possono essere ricristallizzati dall'acqua e, conservati tra carta al riparo della luce, si mantengono inalterati per un tempo anche molto lungo.

Le reazioni stesse dimostrano poi che se a Pawel [1] non è riuscito agendo con joduro di etile sul nitrosolfuro $Fe^4 (NO)^7 S^3 K$ di sostituire con il radicale alchilico la base alcalina, questa è ben suscettibile di essere sostituita da basi di tipo ammoniacale.

Noi abbiamo provato che le reazioni compiute con l'idrazina ecc. possono estendersi anche ad altre svariatissime basi di tipo ammoniacale. Di

(1) Berichte, *15*, 2610, (1882).

questi nuovi nitrosolfuri da noi ottenuti riferiremo in altra prossima Nota, tenendo presenti solo quelli che ci appaiono interessanti per certi riguardi. Alcuni di essi infatti opportunamente scelti, possono con la loro solubilità in benzolo offrire il modo più sicuro di risolvere il problema della vera grandezza molecolare di tali sali, i quali, per quanto oggi se ne conosce, si presentano tutti insolubili in detto solvente.

Riportiamo qui sotto i risultati analitici e le indicazioni più interessanti circa i quattro nitrosolfuri da noi ottenuti. Le analisi furono eseguite con i metodi già adottati per i nitrosolfuri a base alcalina ed indicati nella nostra prima Nota. Per quello che riguarda la determinazione dell' azoto è a notarsi che i nitrosolfuri di idrazina e di semicarbazide resistono all' influenza dell' anidride carbonica con cui si scaccia l' aria dalla canna durante la determinazione; mentre quelli di fenilidrazina e di idrossilammina richiedono che le determinazioni siano effettuate nel vuoto della pompa, giacchè questi due ultimi sali vengono scissi dall'anidride carbonica.

Nitrosolfuro di idrazina.

Ricristallizzato dall' acqua a 60°-70°. Solubile debolmente in acqua; molto solubile in alcool ed etere; insolubile in benzolo e cloroformio. Seccato su cloruro di calcio.

	Trovato					Calcolato per $[Fe^4(NO)^7S^3H]N^2H^4$
	I.	II.	III.	IV.	V.	
Fe	39.64	39.45	39.53	—	—	39.79
S	—	17.54	17.41	—	—	17.10
N	—	—	—	22.55	22.48	22.44

Nitrosolfuro di idrossilammina.

Molto solubile in acqua, alcool ed etere; insolubile in benzolo e cloroformio. Bollito con alcali svolge ammoniaca. Seccato su cloruro di calcio.

	Trovato					Calcolato per $[Fe^4(NO)^7S^3H]NH^3O$
	I.	II.	III.	IV.	V.	
Fe	39.55	39.68	39.30	—	—	39.71
S	—	17.13	17.48	—	—	17.05
N	—	—	—	20.17	19.98	19.91

Nitrosolfuro di fenilidrazina.

Il prodotto greggio cristallino fu purificato trattandolo con acqua calda, nella quale fonde nuovamente, ed agitando vivamente fino a provocare col

raffreddamento la formazione di minuti cristallini. Fonde sotto l'acqua calda nella quale si scioglie debolmente. Scaldato all'aria fonde e si decompone. Solubile in alcool ed etere; insolubile in cloroformio; debolmente solubile in benzolo. Seccato per qualche ora su acido solforico nel vuoto.

	Trovato			Calcolato per $[Fe^4 (NO)^7 S^3 H] NH^2\text{-}NH\text{-}C^6 H^5$
	I.	II.	III.	
Fe	35.12	34.89	—	35.05
S	15.39	—	—	15.05
N	—	—	19.55	19.76

Nitrosolfuro di semicarbazide.

Solubile in acqua quanto il sale di idrazina; solubile in alcool ed etere; insolubile in benzolo e cloroformio.

	Trovato				Calcolato per $[Fe^4 (NO)^7 S^3 H] NH^2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH^2$
	I.	II.	III.	IV.	
Fe	36.51	36.70	—	—	36.96
S	16.07	—	—	—	15.87
N	—	—	23.25	22.97	23.17

Fisiologia. — *La reazione del sangue nell'aria rarefatta determinata coi metodi titolimetrici ed elettrometrici* [1]. Nota del dott. Alberto Aggazzotti, presentata dal Socio A. Mosso.

I.

Il prof. G. Galeotti [2], nella quarta spedizione sul Monte Rosa diretta dal prof. A. Mosso, ha fatto delle esperienze comparative sull'alcalinità del sangue di vari animali durante il loro soggiorno a Torino e nella Capanna Regina Margherita. In tali ricerche il prof. Galeotti, impiegando il metodo titolimetrico di Zuntz Loewy, trovò che in tutti gli animali si verificava una considerevole diminuzione dell'alcalinità del sangue (dal 36 al 44 $^0/_0$) quando venivano trasportati nella Capanna Regina Margherita (4560 metri).

Nelle esperienze che sto per descrivere mi sono proposto di studiare se anche sotto alla campana pneumatica, come sull'alta montagna, si ha una

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisiologia di Torino diretto dal prof. A. Mosso.

[2] G. Galeotti *Le variazioni dell'alcalinità del sangue sulla vetta del Monte Rosa*, R. Accad. Lincei, vol. XII. 2° sem. 1903, pag. 646 e Laborat. internat. scientif. du Mont Rosa. Turin, 1904.

diminuzione nell'alcalinità del sangue e se questa variazione nell'alcalinità rimane la stessa sia determinando la reazione vera, sia la reazione potenziale.

La reazione vera di un liquido, secondo il concetto di Ostwald è espressa dalla concentrazione degli H^+ e OH^- ioni liberi; l'acidità vera e l'alcalinità vera di un liquido è dovuta alla preponderanza degli uni o degli altri.

La reazione potenziale è espressa dalla concentrazione degli H^+ e OH^- ioni dissociati e non dissociati appartenenti al corpo o ai corpi in soluzione nel liquido.

La reazione potenziale del sangue, determinata coi metodi titolimetrici, è sempre decisamente alcalina, essa corrisponde in media ad una soluzione $\frac{n}{10} - \frac{n}{20}$ di idrato sodico (0,20 — 0,40 gr. di Na OH per 100 cc. di sangue).

La reazione vera del sangue, determinata coi metodi elettrometrici, è pressochè neutra: secondo Farkas ([1]), Höber ([2]), Tedeschi ([3]) la concentrazione degli idrossilioni del sangue è uguale a una soluzione $\frac{n}{1000000} - - \frac{n}{3000000}$. C. Foà ([4]) recentemente ha determinato pel sangue e pel siero di diversi animali la concentrazione degli idrogenioni, trovando dei valori che oscillano fra quelli di una soluzione alcalina $\frac{n}{1000000}$ e quelli dell'acqua distillata.

Ho completato poi le mie ricerche, studiando l'azione che la respirazione di un'aria sovrossigenata e contenente un eccesso di anidride carbonica, ha sulla reazione del sangue durante le più forti rarefazioni.

Tecnica. — Il metodo che ho adoperato per misurare la reazione vera del sangue è stato quello delle pile di concentrazione. Questo metodo, puramente fisico, consiste nel determinare la forza elettromotrice che si stabilisce fra un elettrode a gas idrogeno immerso nel liquido in esame, e un elettrode normale a calomelano e nell'applicare la formula di Nernst per le forze elettromotrici delle pile di concentrazione. Il dispositivo che ho usato è quello stesso ideato da C. Foà e che si trova descritto nel suo lavoro sulla reazione dei liquidi dell'organismo (v. loc. cit.).

Il metodo adoperato per studiare la reazione potenziale del sangue è quello di Zuntz e Loewy ([5]) usato anche da Galeotti; esso consiste nel rac-

([1]) Farkas, *Ueber die Concentration der Hydroxylionen in Blutserum.* Pflüger's Arch., XCVIII, 551, 1903.

([2]) Höber, *Ueber die Hydroxylionen des Blutes.* Pflüger's Arch., XCIX, 572.

([3]) Tedeschi, *La reazione del siero e del sangue umano allo stato normale e patologico studiata con i più moderni metodi d'indagine.* La clinica Medica, 1904, Milano.

([4]) C. Foà, *La reazione dei liquidi dell'organismo determinata col metodo elettrometrico.* Archivio di Fisiologia, vol. III, 1906, pag. 369.

([5]) Loewy, *Untersuchungen zur Alkalescenz des Blutes,* Pfluger's Arch., 1894, Bd. 58, pag. 426.

cogliere una quantità nota di sangue in una soluzione di ossalato d'ammonio $^2/_{00}$ che scioglie i corpuscoli rossi e impedisce la coagulazione; e di eseguire la titolazione con una soluzione $^1/_{25}$ N di acido tartarico, usando come indicatore le cartine al lacmoide.

Tutte le esperienze furono fatte con piccoli cani di 5-6 kg. di peso. Gli animali venivano fissati su un apposito sostegno da contenzione, di forma semicircolare perchè potesse essere contenuto sotto la campana pneumatica, si preparavano ambedue le carotidi al collo e si tracheotomizzavano. Nei monconi centrali delle carotidi venivano fissate due cannule metalliche e nel moncone centrale della trachea una branca di un grosso tubo a T di vetro.

Così preparato il cane, si prendevano da una delle due carotidi un primo campione di sangue; una parte di questo, 7-10 cc., veniva raccolto entro un palloncino a collo lungo e graduato, contenente la soluzione di ossalato d'ammonio; un'altra parte, 10-15 cc., veniva raccolto entro un altro palloncino e immediatamente defibrinato con perline di vetro.

Dopo andavo io stesso col cane sotto la grande campana di ferro che possiede il laboratorio di fisiologia di Torino e, fissato il sostegno del cane contro le pareti della campana, incominciavo la rarefazione.

Alla pressione di 440 mm. circa, regolavo la ventilazione in modo che la pressione rimanesse costante per 15-20 minuti, poi prendevo un secondo campione di sangue nello stesso modo del primo campione preso fuori della campana.

Per arrivare a pressioni minori senza soffrire i disturbi del mal di montagna, lasciavo entrare sotto alla campana una miscela di aria, ossigeno e anidride carbonica che raccoglievo entro un pallone di membrana animale. Respirando direttamente questa miscela, che in media conteneva il 65 $^0/_0$ di O_2 e il 15 $^0/_0$ di CO_2, la pressione poteva liberamente essere abbassata a 180-190 mm. Affinchè poi il cane continuasse a respirare aria pura, anche durante questa seconda parte dell'esperienza, mettevo la sua trachea in comunicazione con un altro pallone di membrana animale, mantenuto pieno da una corrente d'aria presa direttamente dall'esterno della campana.

Alla pressione di 200 mm. circa, regolavo di nuovo la ventilazione della campana in modo che la pressione restasse costante per 20 minuti, poi prendevo un terzo campione di sangue, nello stesso modo dei precedenti. A questa forte rarefazione il cane presentava sempre fenomeni di malessere, aveva dispnea profonda, con 110-150 atti respiratorî al minuto, talora aveva una respirazione nettamente periodica: i battiti cardiachi erano tanto frequenti che non si contavano. Il campione di sangue preso durante questa forte rarefazione aveva sempre un colore bruno, venoso e coagulava con estrema facilità.

Nelle esperienze in cui volevo studiare l'azione dell'aria sovrossigenata

e dell'anidride carbonica sulla reazione del sangue, dopo aver preso il terzo campione di sangue, mentre che la pressione rimaneva costante a 200 mm. circa, facevo respirare al cane la miscela per altri 20 minuti, poi prendevo un altro campione del sangue. Respirando la miscela, i fenomeni di malessere scomparivano. In queste ultime esperienze, per non anemizzare troppo l'animale, non facevo il salasso alla pressione di 400 mm.

L'esperienza durava in media un'ora e mezzo, mentre il ritorno alla pressione normale era rapido, 8-10 minuti.

Finita la rarefazione, il cane non veniva subito liberato, ma tenuto fissato nel sostegno per un'altra ora circa, dopo il qual tempo prendevo un ultimo campione di sangue.

In complesso all'animale venivano estratti, in quattro volte, circa 100 cc. di sangue.

Descrizione delle esperienze.

1ª Esperienza (28-IV-06).

Ore 9. Prendo il primo campione di sangue alla pressione normale.
» 9.15 Incomincio la rarefazione.
» 9.25 Pressione 437 mm., rimango a questa pressione 15′, poi prendo il secondo campione.
» 10.40 Pressione 197 mm., rimango a questa rarefazione 10′, poi prendo il terzo campione.

Determinazione elettrometrica dell'alcalinità.

	Log C_H	C_H
Pressione normale	— 7,3134	$4,859 \times 10^{-8}$
» 437 mm.	— 7,3052	$4,952 \times 10^{-8}$
» 197 mm.	— 7,2913	$5,113 \times 10^{-8}$

Determinazione titolimetrica.

Pressione normale — 100 cc. di sangue corrispondono a gr. 0,241 di Na OH
» 437 mm. — » » » » » 0,217 »
» 197 mm. — » » » » » 0,211 »

2ª Esperienza (5-V-06).

Ora 8.30 Prendo il primo campione di sangue alla pressione normale.
» 9. Incomincio la rarefazione.
» 9.20 Pressione 441 mm., rimango a questa rarefazione 20′, poi prendo il secondo campione.
» 10.10 Pressione 201 mm., vi rimango 20′ poi prendo il terzo campione, il cane ha forti i disturbi del mal di montagna.
» 11.20 Da un'ora il cane si trova alla pressione normale, prendo il quarto campione.

Determinazione elettrometrica.

	Log C_H	C_H
Pressione normale	— 7,1325	$7,370 \times 10^{-8}$
» 441 mm.	— 7,2079	$6,196 \times 10^{-8}$
» 201 mm.	— 7,0874	$8,177 \times 10^{-8}$
» normale	— 7,0515	$8,881 \times 10^{-8}$

Determinazione titolimetrica.

Pressione normale	— 100 cc. di sangue corrispondono a gr.	0,341 di Na OH
» 441 mm.	— » » » » »	0,330 »
» 201 mm.	— » » » » »	0,280 »
» normale	— » » » » »	0,315 »

3ª Esperienza (10-V-06).

Ore 8.45 Prendo il campione di sangue alla pressione normale.
» 8.55 Incomincio la rarefazione.
» 9.35 Pressione 200 mm. vi rimango 10′ poi prendo un secondo campione.
» 10.10 Da 25′ il cane si trova alla pressione normale, prendo il terzo campione.

Determinazione elettrometrica.

	Log C_H	C_H
Pressione normale	— 7,6387	$2,298 \times 10^{-8}$
» 200 mm.	— 7,4395	$3,635 \times 10^{-8}$
» normale dopo	— 7,4065	$3,922 \times 10^{-8}$

Determinazione titolometrica.

Pressione normale	— 100 cc. di sangue corrispondono a gr.	0,350 di Na OH
» 200 mm.	— » » » » »	0,270 »
» normale dopo	— » » » » »	0,249 »

4ª Esperienza (16-V-06).

Ore 15.30 — Prendo il primo campione di sangue alla pressione normale.
» 15.35 — Incomincio la rarefazione.
» 16.05 — Pressione 191 mm., prendo subito un campione di sangue.
» 16.25 — Pressione 191 mm., prendo un terzo campione di sangue.
» 16.30 — Durante il ritorno alla pressione normale il cane muore.

Determinazione elettrometrica.

	Log. C_H	C_H
Pressione normale	— 7,1762	$6,665 \times 10^{-8}$
» 191 mm. (subito)	— 7,2192	$6,037 \times 10^{-8}$
» 191 mm. (dopo 20′)	— 6,6265	$1,372 \times 10^{-7}$

Determinazione titolimetrica.

Pressione normale	— 100 cc. di sangue corrispondono a gr.	0,233 di Na OH
» 191 mm. (subito)	— » » » » »	0,216 »
» 191 mm. (dopo 20′)	— » » » » »	0,156 »

5ª Esperienza (22-V-06).

Ore 15.05 Prendo il primo campione di sangue.
» 15.25 Incomincio la rarefazione.

Ore 15.47 Pressione 451 mm., dopo 20′ prendo un secondo campione di sangue.
» 16.25 Pressione 221 mm., dopo 20′ prendo un terzo campione di sangue.
» 17.58 Prendo un quarto campione di sangue, il cane si trova alla pressione normale da un'ora.

Determinazione elettrometrica.

	Log C_H	C_H
Pressione normale	— 7,1474	$7,122 \times 10^{-8}$
» 451 mm.	— 7,0991	$7,960 \times 10^{-8}$
» 221 mm.	— 7,0076	$9,826 \times 10^{-8}$
» normale	— 7,1018	$7,910 \times 10^{-8}$

Determinazione titolimetrica.

Pressione normale	— 100 cc. di sangue corrispondono a gr.	0,351
» 451 mm.	— » » » » »	0,285
» 221 mm.	— » » » » »	0,267
» normale	— » » » » »	0,315

6ª Esperienza (29-V-06).

Ore 11 Prendo il primo campione di sangue alla pressione normale.
» 11.10 Incomincio la rarefazione.
» 11.45 Pressione 210 mm., vi rimango per 20′, poi prendo il secondo campione di sangue.
» 12.05 Pressione 210 mm., faccio respirare al cane la miscela che contiene 62 °/₀ di O_2, 15 °/₀ CO_2, poi prendo il terzo campione.
» 14.15 Prendo un quarto campione di sangue, il cane respira aria pura alla pressione normale da due ore.

Determinazione elettrometrica.

	Log C_H	C_H
Pressione normale	— 7,3196	$4,791 \times 10^{-8}$
» 210 mm. (aria pura)	— 7,2441	$5,700 \times 10^{-8}$
» 210 mm. (miscela) .	— 7,3087	$4,912 \times 10^{-8}$
» normale	— 7,1785	$6,630 \times 10^{-8}$

Determinazione titolimetrica.

Pressione normale	— 100 cc. di sangue corrispondono a gr.	0,283	di Na OH
» 210 mm. (aria pura	— » » » » »	0,227	»
» 210 mm. (miscela) .	— » » » » »	0,241	»
» normale	— » » » » »	0,248	»

7ª Esperienza (9-VI-06).

Ore 7.15 Prendo il primo campione di sangue alla pressione normale.
» 7.30 Incomincio la rarefazione.
» 7.35 Pressione 213 mm., vi rimango 20′, poi prendo il secondo campione di sangue.
» 8.20 Pressione 213, faccio respirare al cane la miscela e dopo 20′ prendo il terzo campione.
» 10.10 Prendo il quarto campione, il cane respira aria pura alla pressione normale da ore 1 ¼.

Determinazione elettrometrica.

	Log C_H	C_H
Pressione normale	— 7,4825	$3,292 \times 10^{-8}$
» 213 mm. (aria pura)	— 7,3581	$4,384 \times 10^{-8}$
» 213 mm. (miscela) .	— 7,3997	$3,984 \times 10^{-8}$
» normale	— 7,1233	$7,528 \times 10^{-8}$

Determinazione titolimetrica.

Pressione normale	— 100 cc. di sangue	corrispondono a	gr.	0,313	di Na OH
» 213 mm. (aria pura)	— » »	» »	»	0,269	»
» 213 mm. (miscela .	— » »	» »	»	0,299	»
» normale	— » »	» »	»	0,281	»

8ª Esperienza (26-IV-06).

Ore 7.15 Prendo il primo campione di sangue alla pressione normale.
» 7.25 Incomincio la rarefazione.
» 8.05 Pressione 222 mm., vi rimango 20′, poi prendo il secondo campione di sangue.
» 8.30 Pressione 222 mm., faccio respirare al cane la miscela (65 % O_2 — 16 % CO_2) dopo 20′ prendo il 3° campione di sangue.
» 9.55 Dopo un'ora che il cane è alla pressione normale prendo il 4° campione di sangue.

Determinazione elettrometrica.

	Log C_H	C_H
Pressione normale	– 7,6085	$2,463 \times 10^{-8}$
» 222 mm. (aria pura)	— 7,4164	$3,834 \times 10^{-8}$
» 222 mm. (miscela) .	— 7,7041	$1,976 \times 10^{-8}$
» normale	— 7,6001	$2,511 \times 10^{-8}$

Determinazione titolimetrica.

Pressione normale	— 100 cc. di sangue corrispondono a gr.	0,254
» 222 mm. (aria pura)	— » » » » »	0,211
» 222 mm. (miscela) .	— » » » » »	0,283
» normale	— » » » » »	0.260

I. Tabella riassuntiva.

Alcalescenza espressa in $C_H . 10^{-8}$

Numero dell'esperienza	Pressione normale prima della rarefazione	Aria rarefatta fra 451-437 mm. Hg.	Aria rarefatta fra 191-222 mm Hg.		Pressione normale dopo 1-2 ore la rarefazione
			respirando aria pura	respirando la miscela	
1ª	4,859	4,952	5,113	—	—
2ª	7,370	6,196	8,177	—	8,881
3ª	2,298	—	3,635	—	3,922
4ª	6,665	—	6,037 (1)	—	—
5ª	7,122	7,960	9,826	—	7,910
6ª	4,791	—	5,700	4,912	6,630
7ª	3,292	—	4,381	3,984	7,528
8ª	2,463	—	3,834	1,976	2,511

II. Tabella riassuntiva.

Alcalescenza °/₀ espressa in mmgr. di Na OH.

Numero dell'esperienza	Pressione normale prima della rarefazione	Aria rarefatta fra 451-437 mm. Hg.	Aria rarefatta fra 191-222 mm. Hg.		Pressione normale dopo 1-2 ore la rarefazione
			respirando aria pura	respirando la miscela	
1ª	241	217	211	—	—
2ª	341	330	280	—	315
3ª	350	—	270	—	249
4ª	233	—	216	—	—
5ª	351	285	267	—	315
6ª	283	—	227	241	248
7ª	313	—	269	299	281
8ª	254	—	211	283	260
Medie	295	277	244	274	278

Se esaminiamo i valori raccolti nella tav. I vediamo che l'alcalinità vera del sangue alla pressione normale e nell'aria rarefatta oscilla entro

(1) Non ho tenuto calcolo della seconda determinazione dell'alcalinità, fatta sul sangue preso 20′ dopo che il cane si trovava a 191 mm. di pressione, perchè il cane era in agonia.

i limiti fisiologici, cioè fra $6,4 . 10^{-9}$, concentrazione degli H ioni in una soluzione alcalina $\frac{N}{1000000}$ e $8,0 . 10^{-8}$, concentrazione degli H ioni nell'acqua distillata [Galeotti] (1). Nell'aria fortemente rarefatta la concentrazione degli H ioni nel sangue tende ad aumentare, avvicinandosi alla neutralità assoluta dell'acqua distillata.

La respirazione della miscela di ossigeno e anidride carbonica ha per effetto un aumento dell'alcalinità del sangue. Quando la rarefazione è debole [451-437 mm.] la diminuzione dell'alcalinità non è costante, noi vediamo che diminuisce nell'esperienze 1ª e 5ª, aumenta nell'esper. 2ª.

Cessata la rarefazione dell'aria, il sangue conserva per 1 o 2 ore un'alcalinità minore del normale e non sempre superiore all'alcalinità del sangue nell'aria rarefatta (esper. 2ª, 3ª, 6ª, 7ª). Ciò dipende probabilmente da due cause: primo la lentezza con cui l'organismo si riprende dall'azione dell'aria rarefatta e specialmente dall'acapnia; secondo dai salassi a cui è stato sottoposto l'animale durante l'esperienza. Il salasso avrebbe infatti per sè solo, secondo Viola e Iona (2), la proprietà di diminuire l'alcalinità del sangue; essa raggiungerebbe il suo minimum due ore dopo la sottrazione sanguigna ed in seguito aumenterebbe gradatamente per raggiungere il suo valore normale il giorno dopo.

Dalla tabella II risulta che l'alcalinità potenziale del sangue diminuisce già ad una pressione corrispondente a quella del Monte Rosa. Nell'aria rarefatta a 451-437 mm., la diminuzione è del 10,93 %, nell'aria rarefatta a 222-191 mm. la diminuzione è del 17,29 %. La respirazione della miscela di ossigeno e anidride carbonica rende minore la diminuzione dell'alcalinità; anche nella più forte depressione essa è soltanto del 3,18 %.

L'alcalinità potenziale del sangue è, dopo 1-2 ore l'azione dell'aria rarefatta, minore del normale, in media dell' 11,74 %.

Resta così dimostrato, che non solo negli animali che hanno soggiornato nell'aria rarefatta, come quelli studiati dal Galeotti sul Monte Rosa, ma anche *negli animali sottoposti ad una relativamente rapida rarefazione sotto alla campana pneumatica, si osserva una diminuzione dell'alcalinità del sangue.* In ambedue i casi l'abbassamento dell'alcalinità del sangue dipende sia dalla diminuzione dell' acido carbonico nel sangue, (Mosso e Marro) (3) sia dalla formazione di prodotti incompletamente ossi-

(1) G. Galeotti, *Sui fenomeni elettrici del cuore,* Arch. di Fisiologia, vol. I, 1904, pag. 514.

(2) Viola e Iona, *Recherches expérimentales sur quelques altérations du sang après la saignée,* Arch. it. de Biologie, vol. XXIV, pag. 221; Arch. per le Scien. med. XIX, pag. 159.

(3) Mosso e Marro, *Le variazioni che succedono nei gas del sangue sulla vetta del Monte Rosa,* Rend. Accad. Lincei, 1° sem. 1903.

dati, di acidi grassi in particolare, per l'insufficiente ossigenazione (Terray [1], Saito e Katsuyama [2], Araki [3], Saiki e Wakayama [4], Zuntz [5], Loewy [6] ecc.)

Però la *diminuzione dell'alcalinità del sangne sotto alla campana pneumatica è minore di quella trovata dal Galeotti sul Monte Rosa.* La formazione e l'accumolo dei prodotti di incompleta ossidazione essendo lenta, gli effetti dell'anossiemia si fanno sentire più durante il soggiorno sulle alte montagne, che nell'esperienze colla campana pneumatica.

(1) Terray, *Ueber den Einfluss des Sauerstoffsgehaltes der Luft auf dem Stoffwechsel,* Plüger's Arch., vol. 65, 1897.

(2) Saito und Katsuyama, *Beiträge zur Kenntniss der Milchsäurebildung in tierischen Organismen beim Säuerstoffmangel.* Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. 32, 1901.

(3) Araki, Zeitschrift für physiol. Chemie, Bd. XV e VVI.

(4) Saiki e Wakayama, *Ueber die Wirkung des Kohlenoxyds auf dem Kohlensäuregehalt des Blutes,* Zeitsch. f. physiol. Chemie, Bd. 34, 1901.

(5) Zuntz, Loewy, Müller, Caspari, *Höhenklima und Bergwanderungen in ihren Einfluss auf den Menschen,* Berlin, 1906.

(6) Loewy, *Ueber Störungen des Eiweisstffowechsels beim Höhenaufenthalt.* Verhandlungen der physiol. Gesellschaft zu Berlin, Sitzung am 24-XI, 1905.

V. C.

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª Transunti.
2ª Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — Transunti. Vol. I-VIII. (1876-84).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — Rendiconti Vol. I-VII. (1884-91).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — Rendiconti *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XV. (1892-1906). Fasc. 7°. 2° sem.
Rendiconti *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIV. (1892-1906). Fasc. 3°-4°.
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VI. Fasc. 1°-8°.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII. Fasc. 1°.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

Ermanno Loescher & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze.*
Ulrico Hoepli. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 7 ottobre 1906.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

ERRATA-CORRIGE

A pag. 281 lin. 25, invece di: *di un punto potenziato,* legg.: *del punto potenziato che si considera.*
» » 283 nelle formule (11′) invece di $n_1 \operatorname{sen}^2 \psi$ e $n_2 \operatorname{sen}^2 \psi$ legg.: $n_1 \operatorname{sen}^2 \vartheta \operatorname{sen}^2 \psi$ e $n_2 \operatorname{sen}^2 \vartheta \operatorname{sen}^2 \psi$.

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Pubblicazione bimensile. *Roma 21 ottobre 1906.* **N. 8.**

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XV.° — Fascicolo 8°

2° SEMESTRE.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 21 ottobre 1906.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 8 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei · qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto. è messa a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 21 ottobre 1906.

Fisica. — *L'isteresi magnetica del ferro per correnti di alta frequenza.* Nota preventiva del Corrispondente A. Battelli e di L. Magri.

1. Il metodo che più di ogni altro si presta per descrivere con sufficiente esattezza i cicli di magnetizzazione del ferro in campi molto rapidamente variabili, è certamente quello del tubo di Braun.

Già nella seduta della Società Italiana di Fisica tenuta il 7 settembre 1902, riferimmo (1) i risultati di alcune esperienze tentate da noi in questo modo per il tracciamento delle curve di magnetizzazione del ferro sottoposto al campo di scariche oscillatorie.

Nel frattempo anche altri fisici si sono occupati dell'argomento che si presenta del più alto interesse.

Così il Varley (2), senza descrivere tutto il ciclo, eseguì alcune misure sulla magnetizzazione massima subìta da fasci di fili di ferro posti in solenoidi attraversati da scariche elettriche. La disposizione da lui usata era la seguente.

Il circuito di scarica del condensatore era formato da tre rocchetti posti in serie. Due di questi rocchetti erano a lato di un tubo di Braun disposti in modo che, a seconda del come venivano stabilite le comunicazioni, la loro

(1) N. C. Verbali della Società Italiana di Fisica, pag. CLXXVII, serie V, vol. II, 1902.

(2) Ph. Mg. (6), v. 3, pag. 500, 1902.

azione sopra il fascio catodico potesse essere o nulla, o la somma delle azioni di ambedue. In questo ultimo caso la deviazione subita dal fascio catodico dava la misura della intensità massima del campo; collegando invece i due rocchetti in modo che la loro azione nel fascio catodico fosse nulla e introducendo in uno di essi il nucleo di fili di ferro, la deviazione della macchia fosforescente dava la misura del massimo momento magnetico acquistato dal ferro. Quando il nucleo non era introdotto in nessuno di questi due rocchetti, veniva posto nel terzo, e così la scarica del condensatore avveniva sempre nelle medesime condizioni,

Il Varley eseguì numerose esperienze, facendo variare la capacità del condensatore e l'autoinduzione del circuito mediante l'aggiunta di rocchetti sussidiarî, in modo da ottenere variazioni del periodo di oscillazione del campo o della sua intensità, e trovò che la magnetizzazione nel ferro è tanto maggiore quanto più piccolo è il diametro del filo e quanto più piccola è la frequenza.

Il Corbino [1] giovandosi delle correnti rapidamente oscillanti del Duddel, rese sinusoidali nel modo da lui indicato, fece descrivere al fascio catodico di un tubo di Braun le curve d' isteresi presentate dal ferro. Egli dispose due corti rocchettini (uno con molte spire, l'altro con poche spire) a lato del tubo di Braun e ad angolo retto tra di loro; quando questi rocchetti venivano attraversati dalla corrente alternata, i loro campi si componevano in modo da dar luogo ad uno spostamento rettilineo della macchia fosforescente; se nel rocchetto a poche spire veniva introdotto il ferro (in fili di 0,25 mm. di diametro), il fascio catodico descriveva il ciclo che poteva venire fotografato.

Dal confronto fra i cicli ottenuti a bassissima frequenza (4 alternanze per secondo), con quelli ottenuti con frequenze crescenti fino a 20000 alternanze per secondo, apparisce come l'area di isteresi aumenti col crescere della frequenza, per quanto da una certa frequenza in là, l'aumento progredisca meno rapidamente; mentre la permeabilità magnetica risente poco l'azione della frequenza. Il Corbino ritiene che le correnti di Foucault non abbiano nel suo caso una grande importanza.

In questi ultimi tempi il Madelung [2], in un suo studio sulla magnetizzazione con correnti rapidamente alternate e sul detector Marconi, ha osservato, giovandosi egli pure del tubo di Braun, diversi cicli di magnetizzazione con campi ottenuti da scariche talora oscillatorie e talora aperiodiche. Disgraziatamente, in seguito a ragionamenti in cui non lo possiamo seguire, non ha voluto mettere in conto o cercare di eliminare l'azione delle correnti di Foucault, nemmeno in via approssimata, così che non è possibile

[1] Atti della Ass. El. It. vol. 7, pag. 606, 1903.

[2] Ann. d. Phys. (5) vol. 17, pag. 861, 1905.

giovarci per il caso nostro del materiale sperimentale da lui raccolto. L'unica cosa che si vede chiaramente dalle curve da lui disegnate, è che la magnetizzazione non è in fase con l'induzione, ma non si vede nulla riguardo alla permeabilità magnetica e all'isteresi del ferro.

Concludendo, dalle ricerche eseguite finora sulla magnetizzazione del ferro in campi così rapidamente variabili risulterebbe, secondo il Varley, un valore di μ molto minore che a bassa frequenza; secondo il Corbino invece un valore poco minore di quello che si ha con campi lentamente variabili. Dalle nostre misure del periodo di scarica [1] peraltro apparirebbe come μ sia in maniera essenziale dipendente dalla intensità del campo più che dalla rapidità con cui questo varia, e come i valori che esso può raggiungere siano piuttosto quelli indicati dal Corbino che quelli indicati dal Varley.

2. Le esperienze che noi abbiamo da molto tempo istituito e grandemente variate, ci hanno condotto a risultati più sicuri e importanti. Li riferiamo qui brevemente.

Per il tracciamento delle curve di isteresi del ferro, abbiamo disposto:

1) Di un tubo di Braun.

2) Di una potente macchina elettrostatica per mettere in azione il tubo di Braun.

3) Di un alternatore capace di dare correnti di alta frequenza (10.000 alternanze per secondo) con una intensità ragguardevole.

4) Di un'ottima macchina fotografica per fissare stabilmente la immagine delle curve.

La macchina elettrostatica destinata ad alimentare il tubo di Braun fu costruita nel nostro laboratorio, ed è una grande macchina di Toepler a 52 dischi girevoli, del diametro ciascuno di 40 cm. La macchina può essere mossa con una velocità di quasi 20 giri al secondo ed è suscettibile di dare correnti costanti di qualche milliampère.

L'alternatore, del modello ideato dal Lamme [2], fu costruito dall'ing. Giorgio Santarelli di Firenze. È un ottimo apparecchio e può dare correnti a 110 volta, 10 ampère e 10000 alternanze per secondo.

Ecco come abbiamo disposte le cose per il tracciamento dei cicli di isteresi.

Il polo negativo della macchina a 52 dischi è unito al catodo del tubo di Braun, il positivo all'anodo e a terra. Perpendicolarmente all'asse del tubo di Braun abbiamo disposto quattro rocchetti R' R'' R''' R^{IV} collegati in serie tra loro; R' ed R''' sono disposti in modo che la loro azione deviatrice sul fascio catodico sia nulla, R^{IV} ed R'' sono invece collegati in ma-

[1] Rend. R. Acc. dei Lincei, vol. XV, 2° sem. 1906, pag. 397.

[2] Trans. of Ann. Inst. of Elec. Eng. 21, pag. 405 (1904).

niera che la loro azione si sommi e la macchia catodica per una corrente alternata descriva un segmento rettilineo orizzontale. Facendo passare la corrente in tutti e quattro i rocchetti così collegati avremo dunque l'azione di R'' e di R^{IV}, ma se in R' metteremo il fascio di fili di ferro, noteremo subito il ciclo di magnetizzazione. Nelle fotografie che noi abbiamo ottenuto di questi cicli e che qui riportiamo, sulle ascisse abbiamo dunque l'induzione e sulle ordinate la magnetizzazione.

Per poter tracciare su di ogni fotografia gli assi coordinati abbiamo stabilito le comunicazioni, giovandoci di un commutatore a 6 bicchierini di mercurio, in modo da poter far passare la corrente solo in R' ed R''' oppure in tutti e quattro i rocchetti in serie.

Lasciando il ferro e facendo passare la corrente in tutti e quattro i rocchetti si aveva dunque il ciclo; escludendo i rocchetti R'' ed R^{IV} si aveva l'asse delle ordinate, togliendo il ferro e facendo passare la corrente in tutti e quattro i rocchetti, la macchia disegnava l'asse delle ascisse.

Infine di contro allo schermo fosforescente millimetrato del tubo ponemmo un'ottima macchina fotografica.

Il nostro scopo era quello di avere un confronto fra i cicli di isteresi ottenuti in questa maniera a bassa frequenza e i cicli ottenuti invece ad alta frequenza. Per ciò, oltre all'alternatore a cui abbiamo accennato, disponemmo anche di un alternatore ordinario a bassa frequenza capace di dare una corrente di una diecina di ampères efficaci con una differenza di potenziale di circa 40 volta.

Con lo stesso nucleo e nelle identiche condizioni di circuito, si fotografavano successivamente due cicli, uno ottenuto con correnti alternate di 10000 alternanze per secondo, l'altro con correnti alternate di 50 alternanze per secondo; un amperometro a filo caldo da noi appositamente costruito, ci misurava la intensità efficace, che noi mantenevamo la stessa in tutti e due i cicli tra i quali si voleva eseguire il confronto.

Un segnale elettrico comandato dall'alternatore a bassa frequenza, un altro segnale collegato con l'alternatore ad alta frequenza in modo che facesse un segno ad ogni giro di questo, ed infine un terzo segnale comandato da un pendolo che batteva il secondo, scrivevano sopra un rullo girante; in modo che potevamo avere una misura esatta del numero di alternanze delle correnti che ci servivano per la magnetizzazione dei fasci di fili di ferro.

Con la frequenza di 10000 alternanze per secondo, l'aumento di autoinduzione del circuito apportato dal ferro, e sopra tutto l'aumento di resistenza, acquistavano una grandissima importanza, e nei rocchetti non si potevano ottenere che correnti di piccolissima intensità.

Per compensare l'effetto dell'autoinduzione costruimmo un grande condensatore a carta paraffinata e a capacità variabile, e chiudemmo il circuito

su questo condensatore variandone la capacità fino ad avere il massimo possibile di intensità della corrente.

Provammo dapprima ad introdurre nei rocchetti quegli stessi fasci di filo di ferro immersi nella paraffina che ci avevano servito nel precedente lavoro [1]; ma quasi sempre, con la frequenza di 10000 alternanze e con l'intensità del campo che si poteva raggiungere nei rocchetti, l'energia calorifica sviluppata per l'isteresi e per le correnti di Foucault era tale che in pochi secondi fondeva e bolliva la paraffina.

Per questo abbiamo poi abbandonato i nuclei contenenti molto filo di ferro, e abbiamo piuttosto preferito usare dei nuclei in cui si trovassero pochi

N. 1.
50 alternanze per secondo

N. 2.
10.000 alternanze per secondo

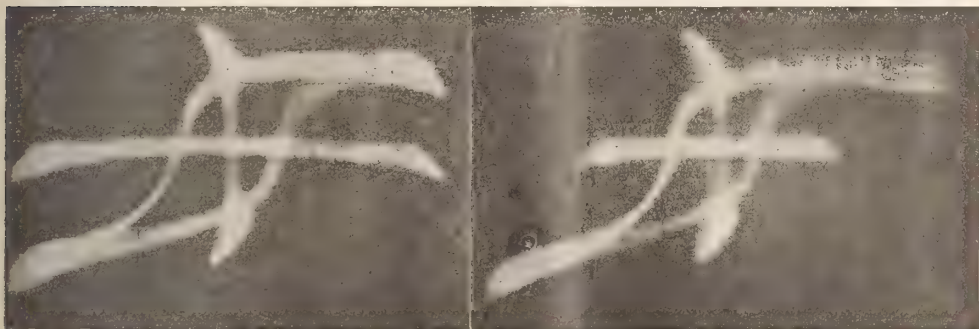



Fig. 1. — Fili di acciaio del diametro di cm. 0,005.

fili lontani fra loro, in modo da essere sicuri che non si potessero stabilire correnti parassite fra filo e filo.

3. Tra le molte esperienze che abbiamo eseguito riportiamo qui i risultati ottenuti con i tre nuclei seguenti:

Fascio A. — Fili di acciaio, diametro cm. 0,005, lunghezza del fascio cm. 50, peso complessivo del filo di acciaio gr. 6,8.

Fascio B. — Fili di ferro, diametro cm. 0,01, lunghezza del fascio cm. 50, peso complessivo gr. 6,8.

Fascio C. — Fili di ferro, diametro cm. 0,03, lunghezza del fascio cm. 50, peso complessivo gr. 6,8.

Nelle figure qui annesse sono riprodotti i cicli.

I cicli 1, 2 (fig. 1) sono stati ottenuti col fascio A, il ciclo 1 con una corrente alternata di 50 periodi per secondo, il ciclo 2 con una corrente alternata di 10000 alternanze per secondo.

[1] Rend. R. Accad. dei Lincei, vol. XV, 2° sem. 1906, pag. 397.

Come si vede chiaramente, con un fascio di fili così sottili (diametro cm. 0,005) e bene isolati l'uno dall'altro, l'aspetto delle curve di magnetizzazione è lo stesso sia per correnti di bassa frequenza che per quelle di alta frequenza; in tutti e due i casi si raggiunge la saturazione magnetica. Inoltre sappiamo già che le correnti di Foucault — quando esistono — tendono a fare assumere alle curve la forma ellittica. Questa tendenza qui non si riscontra affatto, perchè invece le due curve presentano alle estremità due becchi ad angolo molto acuto, caratteristici dei cicli di isteresi; qui dunque le correnti di Foucault non presentano alcuna importanza.

N. 3. 50 alternanze per secondo | N. 4. 10.000 alternanze per secondo

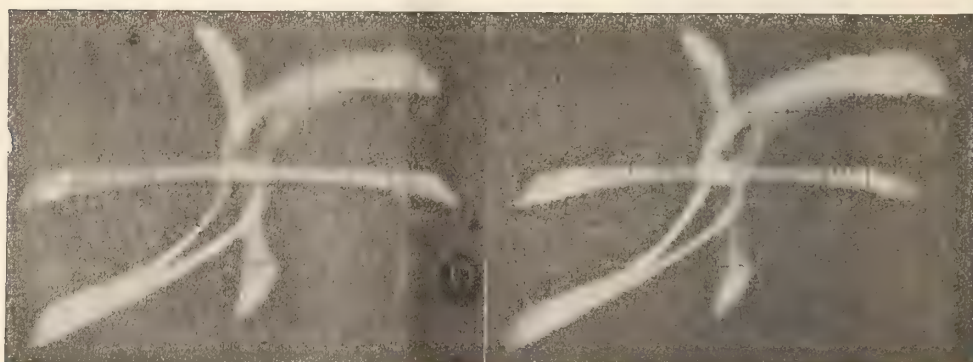



Fig. — 2. Fili di ferro del diametro di cm. 0,01.

La permeabilità magnetica allora non dà nessun accenno di diminuzione e l'area di isteresi è leggermente minore con la frequenza elevata che con la bassa frequenza.

Confermano pienamente questo fatto i due cicli n. 3 e n. 4 (fig. 2) che sono stati ottenuti col fascio B; il n. 3 a bassa frequenza, il n. 4 ad alta frequenza. Come si vede, il ferro di cui è costituito questo fascio è assai meno duro magneticamente del filo sottilissimo di acciaio che costituisce il fascio A; l'area di isteresi è in questo caso assai minore. Con la frequenza di 10000 alternanze per secondo le correnti di Foucault sono ancora trascurabili, tanto che non abbiamo affatto diminuzione apparente di permeabilità magnetica col crescere della frequenza, nè aumento dell'area.

Questo risultato relativo all'area è in disaccordo con quanto aveva trovato il Corbino.

La causa di questa discordanza deve essere ricercata appunto nelle correnti di Foucault che in fili di 0,25 mm. di diametro, come quelli che usava il Corbino, hanno con frequenza elevata un'azione sensibile.

Col fascio C (fig. 3 nn. 5 e 6), che è costituito di fili di ferro dolce dello spessore di cm. 0,03, a bassa frequenza abbiamo un'area di isteresi minima, perchè il materiale è molto dolce, e ad alta frequenza abbiamo un aumento notevole dell'area di isteresi, dovuto dunque esclusivamente alle

N. 5.
50 alternanze per secondo

N. 6.
10.000 alternanze per secondo

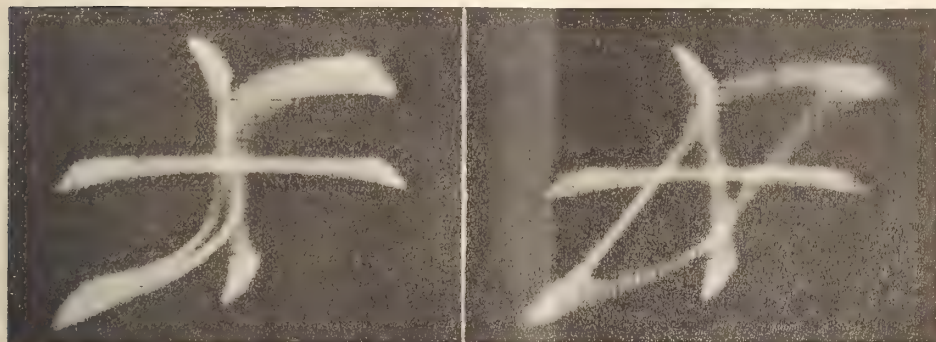



Fig. 3. — Fili di ferro del diametro di cm. 0,03.

correnti di Foucault, quantunque esse non siano però ancora tanto rilevanti da far apparire una minore permeabilità magnetica nel ferro e da cambiare

N. 7.
50 alternanze per secondo

N. 8.
10.000 alternanze per secondo

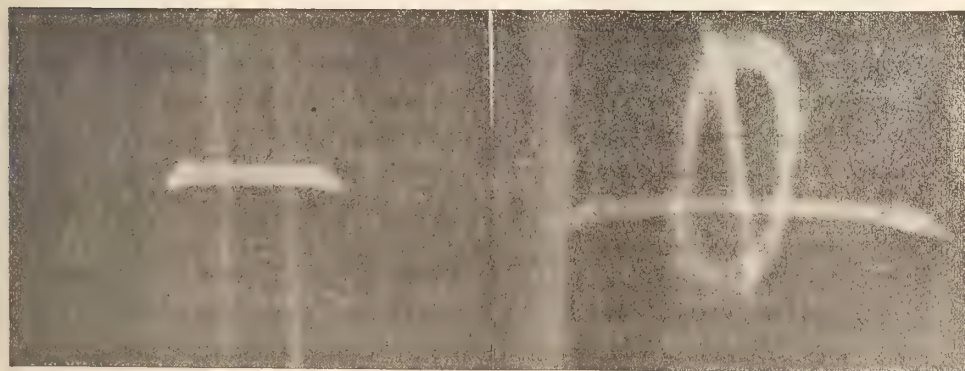



Fig. 4. — Nucleo massiccio di acciaio.

la forma a becco acuto degli estremi del ciclo, ma soltanto ad aprirne maggiormente l'angolo.

I cicli nn. 7 e 8 (fig. 4) ottenuti con un nucleo massiccio di acciaio, ci mostrano molto evidentemente l'effetto di queste correnti di Foucault.

La curva di isteresi ad alta frequenza è precisamente quella che il breve calcolo teorico da noi precedentemente esposto dimostra dover avvenire in questi casi, e cioè un ellisse; del ciclo a bassa frequenza vediamo solo una parte, perchè il momento magnetico del nucleo in queste condizioni è così grande che il fascio catodico esce dallo schermo.

Osservando il ciclo n. 8 si vede anche come la magnetizzazione permanente, che aveva il cilindro di acciaio, sia rimasta inalterata per tutto il ciclo.

I fili adoperati in queste esperienze furono scelti sottili e molto lunghi, (50 cm.) per essere in ottime condizioni per lo studio dell'isteresi; e la intensità massima del campo a cui è stato sottoposto il ferro è stata di 65 unità c. g. s.

Abbiamo sempre avuto cura che i cicli di confronto fossero eseguiti con la medesima intensità del campo.

Inoltre, come si è detto, abbiamo tracciato anche l'asse delle ascisse e delle ordinate, ma dalla lunghezza di questi non si può dedurre l'intensità della magnetizzazione massima o della grandezza massima dell'induzione; poichè l'aggiungere o togliere il ferro, o i rocchetti R' e R''' dal circuito, cambiava notevolmente, e in special modo per l'alta frequenza, le condizioni del circuito stesso.

4. Le nostre esperienze ci portano a concludere:

1° Che se si elimina assolutamente l'azione delle correnti di Foucault, la permeabilità del ferro è (almeno fino a 10000 alternanze per secondo) indipendente dalla frequenza.

2° Che in queste condizioni l'area di isteresi accenna se mai a diminuire leggermente col crescere della frequenza, ma in nessun caso ad aumentare.

3° Che gli aumenti e le modificazioni dei cicli trovati da altri sperimentatori, sono effetto delle correnti di Foucault.

Chimica. — *Sul potere rotatorio del quarzo alla temperatura dell'aria liquida. — A proposito di una recente Memoria del dott. Ugo Panichi.* Nota di M. G. Levi, presentata dal Socio R. Nasini.

In un esteso ed interessante lavoro pubblicato recentemente nelle Memorie dell'Accademia dei Lincei([1]), il dott. Ugo Panichi si è occupato del problema generale della variazione delle proprietà ottiche dei cristalli col

([1]) Memorie della R. Acc. dei Lincei, ser. 5ª, vol. VI, 1906.

variare della temperatura, ed ha studiato tra l'altro anche la polarizzazione rotatoria prodotta dal quarzo alla temperatura dell'aria liquida. Alcuni anni fa anch'io avevo fatto, dietro suggerimento del prof. Nasini, alcune esperienze in proposito [1], esaminando il potere rotatorio di una lamina di quarzo alla temperatura ambiente e poi alla temperatura dell'aria liquida; e queste mie esperienze ricorda il dott. Panichi nella sua Memoria, notando come esse conducano a risultati diversi da quelli da lui ottenuti. Mi preme qui di far rilevare come le poche esperienze da me eseguite sull'argomento non ebbero altro scopo che quello di vedere se, per effetto di un fortissimo abbassamento di temperatura, il potere rotatorio del quarzo avesse eventualmente a subire brusche o forti variazioni, ed in generale se si avesse a notare qualche fenomeno singolare nella polarizzazione rotatoria.

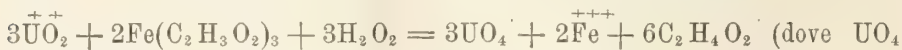
In realtà, l'unica conclusione sicura a cui mi condussero l'esperienze fu quella che il potere rotatorio esaminato a $+12°$ e a circa $-180°$ conserva quasi inalterato il suo valore, e nessuna notevole variazione si manifesta in seguito al brusco abbassarsi della temperatura. Faceva rilevare ancora nella mia breve Nota come, nonostante le precauzioni prese ed il dispositivo speciale da me adottato, aveva incontrato delle difficoltà nella determinazione esatta dell'angolo di rotazione a bassa temperatura, difficoltà dovute al formarsi di nebbia che oscurava il campo visivo: per questa ragione aggiungeva che le mie esperienze dovevano considerarsi soltanto come approssimate, ma sufficientemente sicure però per concludere nel modo generale cui ho accennato più sopra.

Nonostante la non assoluta esattezza dei valori trovati per l'angolo di rotazione, calcolai anche un coefficiente di temperatura del potere rotatorio, coefficiente che è risultato diverso da quello che in base alle sue esperienze, indubbiamente molto esatte, trova il dott. Panichi. Come conclusione generale, tanto le mie esperienze come quelle del dott. Panichi conducono allo stesso risultato; come valore assoluto invece del coefficiente di temperatura, certamente deve assumersi quello trovato con tutta esattezza dal dott. Panichi e non quello calcolato con approssimazione da me.

[1] Atti R. Istituto Veneto, 1901. Tomo 60, pag. 559.

Chimica. — *Ulteriori osservazioni sulla precipitazione quantitativa del perossido di uranio.* Nota di ARRIGO MAZZUCCHELLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In una Memoria precedente [1] si sono esaminate le condizioni di precipitazione del perossido di uranio in soluzione acida o in presenza di sali alcalini. Continuando questi studi, si è esaminata poi la influenza esercitata dai sali dei metalli alcalinoterrosi, e precisamente dai cloruri, essendosi osservato già che gli altri anioni hanno una azione loro peculiare spiccatamente ostacolatrice.

In presenza dei cloruri di magnesio, calcio, bario, la precipitazione dell'acetato di uranile con acqua ossigenata subisce un ritardo, tanto maggiore quanto più cloruro è presente. Ma ciò non è dovuto, come in altri casi, alla formazione di anioni uranici complessi; il colore giallo intenso, che assume immediatamente la soluzione per aggiunta di H_2O_2, mostra invece che ha luogo fin da principio la formazione di un composto perossidato solubile dell'uranio, su cui mi riservo ulteriori studi, ma la cui esistenza ho già potuto dimostrare per altra via. Se infatti a un miscuglio neutro di cloruro alcalinoterroso e acetato di uranile si aggiunge cloruro ferrico, il liquido assume il colore sanguigno dell'acetato ferrico, che viene così a formarsi per doppia decomposizione; ma per aggiunta di H_2O_2 esso sparisce immediatamente, dando luogo al giallo dorato del cloruro ferrico, e ciò mostra che il sale di uranile è stato decomposto, con formazione di acido libero. In simboli ionici, possiamo dire che ha avuto luogo una reazione di questo genere:

$3\overset{++}{UO_2} + 2Fe(C_2H_3O_2)_3 + 3H_2O_2 = 3UO_4^{\cdot} + 2\overset{+++}{Fe} + 6C_2H_4O_2^{\cdot}$ (dove UO_4 rappresenta, in generale, il perossido solubile, la cui formula non posso indicare ancora). È inutile dire che in assenza di uranio l'H_2O_2 non manifesta nessuna azione.

Col tempo [2], o coll'elevazione di temperatura, anche da queste soluzioni precipita, gradualmente, il solito perossido di uranio; la precipitazione tuttavia, per quanto si sia operato nelle condizioni più diverse, non è mai completa come nel caso dei cloruri alcalini.

I primi tentativi di separazione, fatti nelle stesse condizioni di questi ultimi, precipitando cioè con moderato eccesso di H_2O_2 la soluzione, resa circa N rispetto al cloruro ammonico, e filtrando dopo qualche ora, quando il precipitato si era del tutto sedimentato, diedero risultati del tutto sfavo-

[1] V. pag. 429.

[2] A seconda della concentrazione del cloruro alcalinoterroso questo tempo varia da pochi minuti a un'ora e più.

revoli; il liquido soprastante conteneva sempre una quantità non trascurabile di uranio, qualche volta fino al punto da esser colorato leggermente in giallino. Questi insuccessi erano dovuti al fatto, ben presto riconosciuto, che la precipitazione del perossido si compie, in presenza dei cloruri alcalinoterrosi, con assai maggior lentezza che in casi analoghi; anche dopo venuta giù la massima parte del precipitato, il liquido limpido soprastante, senza più intorbidarsi, continua a deporre lentamente perossido a contatto del già formatosi, che sembra avere un'azione catalitica acceleratrice. È infatti assai incompleta la eliminazione ulteriore dell'uranio, qualora si separi il liquido giallino dal precipitato. Si migliorarono quindi assai i risultati attendendo circa 24 ore prima di raccogliere il perossido di uranio (che fu, al solito, lavato per decantazione con poco liquido prima di esser portato su filtro), ma tuttavia i numeri ottenuti non si elevano molto al disopra della mediocrità. Riporto alcuni dati analitici, notando che il volume delle soluzioni si aggirava sempre intorno ai 70 cc.

$BaCl_2$ presente	gr. 1,41	U_3O_8	trovato	0,3910	(teor. 0,3942)
$CaCl_2$ »	» 1,94	»	»	0,3897	»
» »	» » (dopo 48 ore)	»	»	0,3893	»
$MgCl_2$ »	» 1,90	»	»	0,3881	»
» »	» 1,10	»	»	0,3890	»

È inutile dire che nelle acque di lavaggio fu sempre riscontrato uranio.

Si tentò di rendere più completa la precipitazione adoperando un forte eccesso di H_2O_2 (8-10 volte la quantità teorica), essendosi trovato inutile il prolungare l'aspettativa oltre le 24 ore; ma i risultati non furono molto migliori.

$BaCl_2$ presente	1,41	U_3O_8	trovato	0,3914	(teor. 0,3942)
$CaCl_2$ »	1,94	»	»	0,3900	»
$MgCl_2$ »	1,90	»	»	0,3887	»

Poichè la precipitazione del perossido è tanto più incompleta, quanto maggiore la quantità di sale alcalinoterroso presente, si volle anche tentare di migliorare i risultati escludendo almeno i sali estranei (cloruro ammonico) operando del resto nelle stesse condizioni di diluizione e quantità di cloruro alcalino terroso. Si ha infatti una precipitazione quasi immediata, e già del tutto compiuta dopo un'ora o due; ma il perossido è fioccoso, leggero, difficile a lavarsi (specialmente nel caso del magnesio) e, ciò che più conta, nel liquido soprastante resta ancora una quantità di uranio, che, piccola pel bario, non è trascurabile nel caso del magnesio, come mostrano i seguenti numeri:

$BaCl_2$ presente	1,41	U_3O_8	trovato	0,3923	(teor. 0,3942)
$MgCl_2$ »	1,90	»	»	0,3910	(conteneva tracce MgO).

Alla cattiva qualità del precipitato potrebbe pur rimediarsi, ridisciogliendolo e precipitandolo dopo una lavatura sommaria; ma poichè tutti gli espedienti tentati si sono finora mostrati incapaci di evitare che una quantità sensibile di uranio rimanga nel liquido soprastante, tranne forse pel caso del cloruro di bario (dove del resto l'eccellente separazione allo stato di solfato fa sentire assai poco il bisogno di un metodo nuovo), io ritengo che la separazione dell'uranio coll'acqua ossigenata non possa trovare pei metalli alcalinoterrosi una utile applicazione analitica.

Oltre questi, si è esaminata la precipitazione del perossido di uranio anche in presenza di altri cloruri bivalenti, e precisamente di zinco, di cobalto, di manganese dopo resa, al solito, la soluzione circa N rispetto al cloruro ammonico per avere un precipitato ben lavabile. Anche qui la precipitazione, sebbene cominci quasi subito, si finisce però di compiere solo dopo qualche ora, come si riconosce dal colore del liquido, e però dopo aggiunto in forte eccesso di H_2O_2, si attese 24 ore prima di raccogliere il precipitato, che fu a lungo e accuratamente lavato per decantazione sino a eliminare quasi completamente li metallo estraneo, e solo allora portato su filtro. Usando sempre la solita quantità di acetato uranico si ebbero i risultati seguenti:

$Zn\,Cl_2$	presente	1,02	U_3O_8	trovato	0,3921	(teor. 0,3942)
$Co\,Cl_2$	»	1,29	»	»	0,3920	»
$Mn\,Cl_2$	»	0,98	»	»	0,3929	»

Il precipitato era sempre interamente puro, anche pel cobalto e manganese, dove si poteva fino a un certo punto temere che questi metalli venissero trascinati in forma di ossidi superiori. I risultati sono, come si vede, leggermente inferiori ai teorici; ma poichè gli altri metodi di separazione da questi metalli sono abbastanza lunghi e, come dichiara il Rose nel suo trattato, neppure di una esattezza perfetta, io ritengo che questo nuovo procedimento all'acqua ossigenata per la semplicità della sua tecnica debba almeno venir preso in considerazione accanto agli altri, specialmente dove è questione di determinare il peso dell'uranio, mentre lo crederei meno consigliabile ove si voglia conoscere la quantità dell'altro metallo. Analisi comparative di miscugli, eseguite secondo i diversi metodi, non sarebbero forse inutili per stabilire il loro valore relativo.

Dei metalli trivalenti è stato esaminato l'alluminio; una soluzione contenente circa 1,72 di $Al\,Cl_3$ in un volume totale di 52 cc. e circa N rispetto al cloruro ammonico, con un forte eccesso di H_2O_2 diede un precipitato quasi immediato di perossido, senza mostrare la lentezza constatata pei cationi bivalenti; dopo lavatura per decantazione e poi su filtro si ebbero infine gr. 0,3930 di U_3O_8 (teorico 0,3942); le acque madri contenevano tracce

appena apprezzabili di uranio. Il metodo dunque potrebbe trovare in questo caso utile applicazione.

Vi è un altro metallo trivalente, il ferro, pel quale manca sinora un metodo di separazione facile e esatto dall'uranio, e pel quale il procedimento all'acqua ossigenata per analogia coll'alluminio dovrebbe prestare buoni servigi. Ma alcuni saggi infruttuosi mi hanno mostrato che esso invece non può venire applicato, perchè, sebbene la precipitazione del perossido in presenza del $Fe\,Cl_3$ e del solito cloruro ammonico abbia luogo facilmente, tuttavia si trova sempre uranio in quantità più o meno notevole nelle acque di lavaggio che sono invece quasi perfettamente prive di H_2O_2. Il cloruro ferrico infatti, per la sua nota attività catalitica, decompone rapidamente l'H_2O_2 che dovrebbe servire da precipitante (a caldo lo sviluppo di O_2 è addirittura vivace), e ridiscioglie forse anche l'UO_4 già deposto. Nè può d'altra parte trasformarsi il cloruro ferrico in altri sali (acetato, ossalato, ecc.) che godono di minore attività catalitica, perchè i loro anioni, come si è visto, ostacolano la precipitazione dell'uranio [1].

Si è tuttavia constatato qualitativamente che qui, come in tanti altri casi, il perossido deposto dopo lavatura completa è interamente privo di ferro. Io non credo privo di interesse per la chimica preparativa il risultato che scaturisce da tutto l'insieme dei fatti sin qui riportati; che cioè mediante la precipitazione allo stato di perossido si può facilmente ottenere l'uranio puro dai suoi miscugli coi più comuni sali, e forse da quasi tutti i metalli in generale.

Il perossido di uranio è suscettibile di un'altra applicazione: la titolazione acidimetrica dell'anione combinato all'uranile. Questa veramente è già implicita nel lavoro del Fairley, il quale ha trovato che questo perossido reagisce neutro e che ha, viceversa, titolato alcalimetricamente l'ammoniaca nel peruranato relativo; ma poichè nessuno sembra averlo utilizzato, ho fatto qualche determinazione per provare l'applicabilità pratica di questo metodo. Si è cioè aggiunto alle soluzioni dei sali di uranile un piccolo eccesso di H_2O_2, e poi titolato direttamente in presenza del perossido precipitato. Come indicatore si adatta soprattutto la fenolftaleina, la quale, quando comincia a prevalere la reazione alcalina, fa assumere al liquido, ove è sospeso il precipitato giallo-citrino, un tono arancio ben riconoscibile. Può servire anche, sebbene meno bene, il tornasole, che impartisce al liquido alcalino un azzurro sporco, mentre è naturalmente inservibile il metilorange; è bene agitare vivamente per evitare l'azione dell'eccesso locale di alcali sul perossido. Questo reagisce, come già ha trovato il Fairley, interamente neutro, e affatto trascurabile è pure l'azione dell'acqua ossigenata: ho trovato che

[1] La stessa distruzione catalitica dell'H_2O_2 è operata dai sali di rame, pei quali pure è inapplicabile questo metodo di separazione.

25 cc. di acqua ossigenata al 3 %, preparata dal Perhydrol Merck, che è, per la sua maniera di preparazione, sicuramente esente da acidi estranei, richiedono appena 3-4 goccie di Na HO $\frac{N}{10}$ per far virare a rosa, poi al rosso la fenolftaleina.

Con una soluzione, ottenuta evaporando a b. m. 20 cc. della solita soluzione di acetato uranico con 25,1 cc. di H_2SO_4 $\frac{N}{1}$ (per eliminare l'acido acetico) e portando poi a 100 cc., di cui quindi ogni cc. conteneva 0,00803 gr. di triossido di uranio e 1,255 decimmgr. equivalenti di H_2SO_4, si ebbero i seguenti risultati:

5 cc. saturano alla fenolftaleina 12,65; 12,55; 12,6 cc. di NaHO $\frac{N}{10}$

5 cc. saturano al tornasole 12,6; 12,72: 12,75 cc. di NH_3 $\frac{N}{10}$.

Se invece di seguire il procedimento sopra accennato si opera diversamente, neutralizzando cioè da prima alla fenolftaleina la soluzione acida, e, dopo aggiunto solo a questo momento l' H_2O_2, terminando di neutralizzare la nuova acidità che così si manifesta, si hanno risultati un po' superiori e anormali: 5 cc. consumano 13,57 e 13,62 cc. di NaHO $\frac{N}{10}$.

Inoltre in questo caso, operandosi in soluzione diluita (per aggiunta di 50 cc. di acqua priva di CO_2), non si è mai osservato la formazione di precipitato, mentre altrimenti questo si forma non appena il liquido si avvicina alla neutralità. Non posso ancora indicare la causa di questa anomalia, su cui continuano gli studi.

Il metodo dà risultati concordanti anche con acidi deboli. Così una soluzione diluita di acido acetico portata a 100 cc. coi soliti 10 cc. di acetato di uranile, fornì i seguenti numeri: 10 cc. sono neutralizzati alla fenolftaleina da 9,47; 9,60; 9,50 cc. di NaHO $\frac{N}{10}$. Anche qua se si aggiunge H_2O_2, solo all'ultimo si han valori un po' più alti, e non si forma precipitato: 10 cc. consumano 9,67; 9,75 cc. di NaHO.

Se si continua a far gocciare la soda dopo raggiunta la neutralità, il precipitato assume un tono più intenso, tendente all'arancione, e trascina con sè una piccola quantità di alcali; (con un forte eccesso, come è noto, tutto si riscioglie con formazione di peruranato). Lo stesso accade con un discreto eccesso di ammoniaca; se però è presente una quantità sufficiente di cloruro ammonico, il perossido anche con eccesso di alcali si depone puro e di color citrino, sebbene soffice e difficile a lavarsi. Questi fenomeni dipendono dalla debolissima natura acida del perossido di uranio, i cui sali

alcalini sono, come si è accennato, fortemente idrolizzati; quando c'è una concentrazione sufficiente di OH ioni, quali sono forniti dalla soda, elettrolito forte, o da una quantità maggiore di NH_3, che è meno ionizzata, si comincia a formare una piccola quantità di peruranato acido insolubile; ma per agginnta di sali ammonici la ionizzazione dell'ammoniaca secondo lo schema $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons \overset{+}{NH_4} + \overline{OH}$ viene rimandata dagli ioni $\overset{+}{NH_4}$, gli ioni $\overline{OH}$ non possono raggiungere una concentrazione sufficiente da permettere la esistenza del peruranato, e il perossido rimane quindi allo stato libero. Questi risultati non sono privi di interesse per la separazione degli alcali.

Recentemente il Glasman ha proposto un metodo di dosamento volumetrico dei sali di uranio, bollendone la soluzione con un miscuglio di KI e KIO_3, e titolando all'iposolfito l'iodio che distilla [1]; se la soluzione non è già neutra, si aggiunge ammoniaca sino a inizio di precipitato permanente, e si riscioglie questo nel minimo di acido. Finora, nessuno sembra avere esaminato sperimentalmente il valore di questo metodo, che è stato provato dall'autore solo con un sale chimicamente puro, e sulla cui generalità di applicazione io sono un po' scettico. Evidentemente, tutta la esattezza dei risultati deve dipendere dalla precisione con cui si può ottenere il sale stechiometricamente neutro. Comunque, se il principio del metodo di dosamento indiretto secondo Glasman si troverà valevole, allora mi pare che sarà sempre preferibile titolare acidimetricamente l'anione in presenza di H_2O_2 secondo il metodo sopra esposto: non foss'altro, la manualità è assai più semplice e rapida.

Tutte le esperienze sin qui riportate si riferiscono alla precipitazione quantitativa dell'uranio sotto forma di perossido mediante un eccesso di H_2O_2: quanto al caso inverso, precipitazione dell'H_2O_2 mediante un sale di uranile, le esperienze di carattere qualitativo del Fairley mostrerebbero che la precipitazione dell'H_2O_2 è completa se si adopera solo un piccolo eccesso di sale di uranio. Pel caso, in cui la quantità di quest'ultimo è maggiore, danno qualche informazione i seguenti saggi preliminari: 10 cc. della solita soluzione di sale di uranile (contenenti 2,77 equivalenti di UO_3) trattati in soluzione circa N di cloruro ammonico (vol. totale 50 cc.) con 1,47 equivalenti di H_2O_2, diedero un precipitato di 0,1200 gr. U_3O_8 (corrispondenti a 0,853 equivalenti) mentre nella soluzione furono titolati 0,42 equivalenti di H_2O_2.

Altri 10 cc., trattati allo stesso modo con 1,23 equivalenti di H_2O_2, diedero un precipitato di 0,1278 gr. U_3O_8 (cioè 0,914 equivalenti); in soluzione furono trovati 0,33 equivalenti di H_2O_2.

Dopo aggiunta H_2O_2 il liquido non precipita immediatamente, ma assume solo un color giallo più intenso; la sedimentazione comincia poco dopo,

[1] Ber. *37*, 189-191.

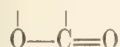
ed è completa in capo a qualche ora [1]. Anche in questo caso dunque ha luogo dapprima la formazione di un composto solubile, che solo lentamente si trasforma nel solito perossido; e probabilmente un simile passaggio intermedio ha luogo, con maggiore o minore rapidità, tutte le volte che l'H_2O_2 agisce sopra un sale di uranile. È pure da credere che sotto forma di un composto di questo genere si trovi anche l'H_2O_2 rimasto in soluzione nelle esperienze soprariportate, poichè la piccola quantità di acido acetico liberato non è certo sufficiente a risciogliere il perossido che si formerebbe; nè questo d'altra parte possiede sensibile tensione di dissociazione, costituendo esso un composto assai stabile, come risulta anche dal presente studio.

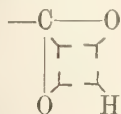
Rientriamo così nel campo dei perossidi solubili di uranio, dei quali mi occuperò in un successivo lavoro.

Chimica — *Sulla mesoidria.* Nota di Giuseppe Oddo, presentata dal Socio E. Paternò.

B. — Acidi organici.

Enumerando le varie triadi di elementi polivalenti capaci di fornire nuclei mesoidrici, sono stato condotto a pigliare in considerazione anche questa:

```
|   |
O—C=O
```

non contemplata da Laar [2], che troviamo nel carbossile; e mi sono quindi domandato se anche gli acidi organici sono da ritenersi come composti mesoidrici, contenenti il gruppo caratteristico:

```
—C——O
 |Y  Y
 |λ  λ
 O   H
```

L'analisi di tutto il loro comportamento chimico-fisico, fatto seguendo i tre concetti fondamentali « 1° funzione come pseudoacidi; 2° formazione di due o tre serie di derivati di costituzione diversa dalla propria; 3° influenza dei radicali sulla stabilità del nucleo mesoidrico » che ho applicato finora in tutti i ragionamenti, mi ha confermato pienamente questa ipotesi.

Io ho preso come termini di confronto gli acidi cloridrico, bromidrico ed iodidrico, che oltre ad essere i migliori elettroliti, per la natura delle molecole non possono dare origine a discussione sulla loro struttura: è noto

[1] Il precipitato fu perciò raccolto dopo 24 ore, e ciò spiega la deficienza dell'H_2O_2, che si era decomposta cataliticamente nel frattempo.

[2] L. c.

ch'essi conducono meglio dei proprî sali; al contrario gli acidi carbossilici in generale conducono pochissimo, mentre i sali sono ancora buoni elettroliti, come mostra la seguente tavola:

Conducibilità molecolare μ in soluzione acquosa a 25° in unità di mercurio (1)

Elettrolita	μ_2	μ_{32}	μ_{64}	μ_{256}	μ_{1024}
HCl	331	369	374	378	380
HJ	341	372	377	381	379
HCO_2H	7,48	28,2	39,0	72,3	123
$CH_3 . CO_2H$	2,21	9,03	12,5	24	44,5
$nC_3H_7 . CO_2H$	1,67	7,69	10,9	21,4	41,4
Na Cl	—	106,6	110,3	114,7	117,6
Na J	—	105,7	109,7	113 9	118,5
$Na CO_2H$	—	87,8	90,7	94,4	98,1
$Na CO_2 CH_3$	—	75,5	77,6	81,6	85,0

Uguali differenze sono state riscontrate nel comportamento crioscopico delle soluzioni acquose, come mostrano i seguenti valori trovati per il fattore i correttivo della pressione osmotica di Van't Hoff (2):

HCl 1,90 ; HJ 1,96 ; Na Cl 1,82 ; HCO_2H 1,03 ; CH_3CO_2H 1,01 $n C_3H_7 . CO_2H$ 1,01;

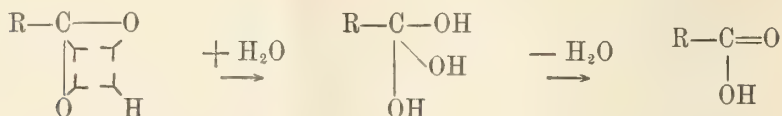
oltre che per gli acidi nelle seguenti costanti di velocità, riferite a quelle di HCl prese come 100 (3):

	Catalisi dell'acetato di metile	Inversione dello zucchero	Conducibilità
HCl	100	100	100
CH_3CO_2H	0,345	0,400	0,424

Possiamo quindi asserire: gli acidi carbossilici hanno il medesimo comportamento degli acidi cianidrico e cianico, dei nitrocomposti alifatici ecc., cioè di tutti i composti mesoidrici analizzati finora (4).

(1) Ostwald, Lehrb. allg. Ch., II Aufl., II Bd., 722 (1893).
(2) Ostwald, ibidem, 657.
(3) Ostwald, ibidem, 650.
(4) Vedi pure Berichte *39*, 1607 (1906).

In soluzione acquosa in parte s'idrolizzano, dando origine al vero carbossile ionizzabile [1]:

$$\begin{array}{l} R{-}C{-}{-}O \\ \;\;| \succ \; \prec \\ \;\;| \curlywedge \; \dashv \\ \;\;O \quad H \end{array} \quad \xrightarrow{+H_2O} \quad \begin{array}{l} R{-}C{-}OH \\ \;\;\;\;|\diagdown OH \\ \;\;\;\;OH \end{array} \quad \xrightarrow{-H_2O} \quad \begin{array}{l} R{-}C{=}O \\ \;\;\;\;| \\ \;\;\;\;OH \end{array}$$

e perciò conducono per quanto s'idrolizzano — idrolisi che evidentemente deve aumentare di molto con la diluizione, come nel fatto dimostra la forte differenza $\mu_{1024} - \mu_{32}$, che serve perciò anch'essa a distinguere questi dai veri acidi, quali sono gl'idracidi degli alogeni.

Se quest'idrolisi, o un processo d'addizione analogo, non si può compire, gli acidi non conducono: si spiegano così bene tutte le numerose differenze di comportamento che si sono riscontrate in questi ultimi anni nella conducibilità degli acidi in solventi ionizzanti diversi dall'acqua. Basterà qui citare, per es. che l'acido tricloroacetico è pochissimo dissociato in alcool metilico (Carrara), e così il tribromoacetico in aldeide acetica (Walden), mentre lo sono fortemente in acqua.

Essendo però uguali i due elementi polivalenti in relazione con l'idrogeno meso, e tutto il nucleo simmetricamente disposto rispetto al solo radicale R che vi è legato, manca la possibilità della formazione di due serie di derivati; ed a ciò si deve attribuire se è stata distratta finora l'attenzione su questa analogia di comportamento.

Ma non differisce essenzialmente dagli altri l'influenza ch'esercita sulla stabilità di questo nucleo mesoidrico la natura del radicale R che vi è legato; come risulta dagli estesi studî principalmente di Ostwald e dei suoi discepoli. A questo scopo riporto nella seguente tavola i valori di conducibilità molecolare da lui trovati a 25° e per gli acidi monoatomici soltanto, che tolgo, anzichè dalla Memoria originale [2], dove si trovano riferiti ad un massimo 90, dalla 1ª edizione del suo Lehrbuch allg. Chemie, II Bd, 847-886, che ho più volte citato; perchè ivi, come i valori che ho dato avanti, sono calcolati in unità di mercurio; e, per eliminare ogni preconcetto strutturistico od altro, li ordinerò per grandezza decrescente:

(1) Nel venturo anno scolastico mi occuperò di dimostrare l'esistenza o no dei veri acidi carbossilici, adottando, tra gli altri, il metodo usato da Hollemann per il primo (loc. cit.) e poi da Hantzsch per gl'isonitrocomposti alifatici, metodo che si presenta tutto questo campo della mesoidria molto promettente di risultati interessanti.

(2) Journ. prakt. Chemie [2], *32*, 314.

Elettrolita	μ_2	μ_{32}	μ_{64}	μ_{256}	μ_{1024}
$CCl_3 . CO_2H$	245	327	333	340	339
$CHCl_2 . CO_2H$	109	256	286	324	342
$NH_2 . CO . NH . CO . CO_2H$	—	242	272	315	330
$C_6H_5 . CH = CBr . CO_2H$	—	—	201	266	311
$NH_2 . CO . CO_2H$	—	152	188	265	320
$NO_2 . C_6H_4 . CO_2H$ 1:2	—	124	159	231	286
$CCl_3 . CH(OH) . CO_2H$	—	118	152	232	300
$C_6H_5 . C \equiv C . CO_2H$	—	117	150	221	274
$CN . CH_2 . CO_2H$	—	107	140	220	294
$CH_3 . CO . CO_2H$	27,4	93,6	121	181	246
$Br . C_6H_4 . CO_2H$ 1:2	—	—	—	165	241
$CH_3 . CHBr . CO_2H$	23,7	74,6	96,0	153	228
$CH_2Cl . CO_2H$	21,2	73,4	97,4	161	237
$CH_2Br . CO_2H$	—	68,4	91,8	156	236
$Cl . C_6H_4 . CO_2H$ 1:2	—	—	—	151	228
$HO . C_6H_4 . CO_2H$ 1:2	—	—	81,2	137	218
$C_6H_5 . CBr = CH . CO_2H$	—	—	—	—	217
$C_6H_5O . CH_2 . CO_2H$	—	53,5	72,1	127	202
$C_6H_5 . CH(OH) . CO_2H$	—	38,3	53,0	96,6	163
$NO_2 . C_6H_4 . CO_3H$ 1:3	—	—	47,5	88,5	152
$CH_3O . CH_2 . CO_2H$	8,67	35,2	48,6	88,1	151
$NO_2 . C_6H_4 . CO_2H$ 1:4	—	—	—	—	158
$C_2H_5O . CH_2 . CO_2H$	6,72	29,6	40,9	76,5	134
$CH_3 . CO . NH . CH_2 . CO_2H$	—	29,2	40,5	75,4	133
$H . CO_2H$	7,48	28,2	39,0	72,3	123
$CH_2(OH) . CH(OH) . CO_2H$	7,20	24,9	40,5	76	135
$C_6H_5 . CO . NH . CH_2 . CO_2H$	—	—	39,5	73,8	130
$CH_2(OH) . CO_2H$	6,14	24,5	34,0	64,1	114
$Cl . C_6H_4 . CO_2H$ 1:3	—	—	—	64 3	114
$Br . C_6H_4 . CO_2H$ 1:3	—	—	—	—	112
$CH_3 . CH(OH) . CO_2H$	5,59	23,3	32,4	61,2	110
$(CH_3)_2 : COH . CO_2H$	5,96	21,5	29,3	54,4	97,7
$CH_2I . CH_2 . CO_2H$	—	18,6	25,9	49,3	90,7
$HO . C_6H_4 . CO_2H$ 1:3	—	18,3	25,5	47,7	86,4
$CH_3 . CH_2 . CH(OH) . CO_2H$	4,33	16,9	23,1	42,7	74,8
$C_6H_5 . CO_2H$	—	—	22,1	42,3	78,3
$C_6H_5 . CH_2 . CO_2H$	—	14,9	20,5	38,7	71,2
$CH_2 = CH . CO_2H$	3,67	14,7	20,3	39,1	73
$CH_3 . CH(OH) . CH_2 . CO_2H$	—	13,3	17,9	32,7	60,2
$C_6H_5 . CH = CH . CO_2H$	—	—	—	32,1	60,2
$CH_2(OH) . CH_2 . CO_2H$	—	11,1	15,7	30,5	57,8
$HO . C_6H_4 . CO_2H$ 1:4	—	10,1	14,3	28,3	53,9
$C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CO_2H$	—	9,58	13,4	25,8	49
$CH_3 . CH = CH . CO_2H$	2,04	9,12	12,8	25	47,9
$CH_3 . CO_2H$	2,21	9,03	12,5	24	44,5
ac. propionico a capronico	1,71-1,67	7,52-7,17	10,6-10,2	20,9-20,3	40,6-38-8

Se chiamiamo « attività » l'influenza che viene esercitata sul nucleo mesoidrico per farlo aprire in carbossile, rendendo il corpo buon elettrolita, da questo quadro si ricava che:

1. Sono molto attive le sostituzioni dell'atomo di carbonio in posizione α rispetto al nucleo mesoidrico, poco quelle in β, meno ancora, ovvero secondo la natura, indifferenti da γ in poi. L'acido $CN . CH_2 . CO_2H$ è tra i più attivi, quantunque sostituito in β, perchè notoriamente biatomico, come mostra il comportamento dei suoi ester. Se in posizione α rispetto al nucleo mesoidrico si trova il carbonio d'un nucleo a struttura aromatica riescono analogamente più attive le sostituzioni orto, poco le meta, scarse o trascurabili le para.

2. La sostituzione di tutti gli atomi d'idrogeno del carbonio in posizione α, β o γ riesce più attiva che quella di due, ed ancora più di quella di uno.

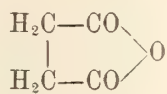
3. L'attività decresce col volume atomico (V. A.) degli elementi sostituenti e perciò dal gruppo degli alogeni (V. A. 25,6 a 26,9) a quello dell'ossigeno (V. A. 14,1 a 19,5), a quello dell'azoto (V. A. 13,2 a 17,7), al carbonio (V. A. 3,6), il quale ultimo ha acquistato attività inferiore a quella dell'idrogeno, e perciò riesce negativa nelle sostituzioni per legame semplice, cioè gli alchili aumentano la stabilità del nucleo mesoidrico. I doppî e tripli legami riescono più attivi delle relative sostituzioni doppie o triple, come mostrano i composti con doppî o tripli legami tra C ed O, C ed N, tra atomi di C. Il fenile agisce quasi come un doppio legame tra atomi di C. Il gruppo $—NO_2$ è più attivo del cloro. Degna di nota è l'attività dell'idrogeno per sè, che si osserva nell'acido formico, dove si trova legato direttamente al nucleo mesoidrico, dovuta forse al suo elevato volume atomico 14,3, intermedio tra quello degli elementi del gruppo dell'O e quelli dell'N; attività che nelle medesime condizioni di posizione riscontreremo pure più avanti a proposito degli acidi fosforoso ed ipofosforoso.

Gli stessi fatti si ripetono con gli acidi bicarbossilici, nei quali un carbossile si può considerare come radicale sostituente R dell'altro, o da solo, come nell'acido ossalico, o col resto degli atomi di carbonio intermedî che li mettono successivamente alle distanze β, γ ecc. in cui, come abbiamo visto, l'influenza si fa sentire sempre di meno, sino a sparire del tutto. Tralascio pertanto di pigliarli in esame.

Tre regole empiriche quindi in tutto, che riguardano la prima la posizione, che potremmo anche sino a certo punto dire *distanza* del radicale R dal nucleo mesoidrico; la seconda e la terza il numero e la natura degli atomi del radicale medesimo, cioè la *massa* — i due fattori della legge di Newton. Però se questa via si presenta come la più adatta, per la maggiore sensibilità del metodo, per condurci a determinare in quale misura essi entrano nella meccanica atomica, ogni tentativo per definirlo con le conoscenze attuali sarebbe prematuro.

Intanto è certo che non possiamo attribuire la forza maggiore o minore d' un acido soltanto a potere più o meno elettro positivo o negativo del radicale sostituente, come cercò di dimostrare Ostwald, con costante preoccupazione quasi, che lo fece passare nelle sue ricerche per continue sorprese di risultati inattesi; e ce lo dimostrano il fatto che di un medesimo radicale varia l'azione con la distanza dal nucleo mesoidrico; ed inoltre l'aver trovato, per es. che gli acidi $NH_2 . CO . NH . CO . CO_2H$ e $NH_2 . CO . CO_2H$ sono da annoverare tra i migliori elettroliti organici, pur contenendo il radicale positivo $—NH_2$.

Osserverò finalmente che nulla di nuovo si trova nel comportamento di questi radicali nel modificare la stabilità di questo come degli altri nuclei mesoidrici; basterà rammentare le differenze di comportamento dell'acido succinico coi suoi prodotti di sostituzione nel dare l'anidride, che abbiamo messo in evidenza io e Manuelli [1] col metodo sensibile da noi descritto: se cioè le soluzioni alcaline si agitano a temperatura ordinaria con anidride acetica, l'acido succinico dà l'anidride, che presto s' idrolizza; il metilsuccinico la dà più facilmente e più stabile; invece l'ossisuccinico non la dà affatto. Dunque $—CH_3$ facilita la chiusura del nucleo:

$$\begin{array}{l} H_2C—CO\diagdown \\ \;\;\;|\qquad\qquad\;\; >O \\ H_2C—CO\diagup \end{array}$$

invece —OH l'ostacola; e così avviene con alcuni cicli polimetilenici ed in generale con tutti gli altri nuclei a legame intero, poco stabili. Lo stesso avviene, come abbiamo visto, coi nuclei costituiti da mezze valenze o mesoidrici, per cui l'acido acetico, per es., conduce molto meno dell'ossiacetico, ed il metilsuccinico meno dell'ossisuccinico ecc.

Non è azzardato pertanto, io credo, ritenere che questa tavola di conducibilità degli acidi, che in altro lavoro presenterò più estesa e per qualche termine forse riveduta, potrà servire da ora in poi di guida comune in tutti gli studî sull' influenza che possono esercitare radicali uguali o analoghi sulla stabilità di tutti i nuclei mesoidrici, come anche dei non mesoidrici instabili; e, tenendo conto dell'azione concomitante od antagonista che potrebbero esercitare diversi radicali su un nucleo, come nel caso del chetoenolico, che ne porta più di uno, si potranno prevedere con molta approssimazione i fatti sperimentali da attendersi con l'apertura dei numerosi nuclei mesoidrici possibili, come anche le proprietà dei corpi che ne debbono risultare.

(1) Gazz. chim. ital. *26*, II, 477 (1896).

C. — Acidi ossigenati inorganici.

Ciò che si è detto per tutti gli acidi carbossilici va ripetuto per alcuni acidi ossigenati inorganici, per i quali l'insieme di tutti gli studî ha rivelato costantemente delle differenze di comportamento dagli acidi cloridrico, bromidrico ed iodidrico, analoghe, ma in misura diversa, a quelle riscontrate per gli acidi organici.

Pigliamo a considerare anzitutto gli acidi del gruppo dello zolfo e del fosforo e riportiamo anche in questo caso alcuni dati sperimentali per facilitare l'esposizione.

Conducibilità molecolare μ in soluzione acquosa a 25° in unità di mercurio [1]

Elettrolita	μ_2	μ_{32}	μ_{64}	μ_{256}	μ_{1024}
HCl	331	369	374	378	380
$\frac{1}{2} H_2SO_4$	197	247	270,5	320	359,5
$\frac{1}{2} H_2S_2O_6$	—	362,4	370,5	382,5	389
H_2SO_3	—	177	213	283	327
H_3PO_4	60	146	183	262	320
H_3PO_3	121	241	274	316	336
H_3PO_2	131	264	293	330	344
Na Cl	—	106,6	110,3	114,7	117,6
$\frac{1}{2} Na_2SO_4$	—	95,2	102,7	110,1	113,9
NaH_2PO_4	—	69,8	72,7	76,9	80,5

Fattore *i* in crioscopia [2]:

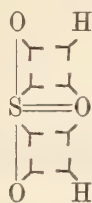
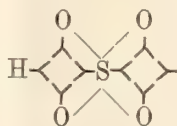
HCl 1,90 ; H_2SO_4 2,19 ; H_2SO_3 1,28 ; H_3PO_4 1,24 ; H_3PO_3 2,46
Na Cl 1,82 ; Na_2SO_4 2,24

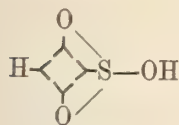
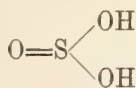
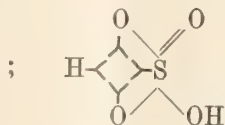
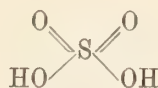
Rispetto ad HCl preso come 100 [3]:

	Catalisi dell'acetato di metile	Inversione dello zucchero	Conducibilità
HCl	100	100	100
$C_2H_5 . SO_3H$	98	91	79,9
$C_2H_4 . OH . SO_3H$	98	92	77,8
$C_6H_5 . SO_3H$	99	104	74,8
H_2SO_4	73,9	73,2	65,1
H_3PO_4	—	6,21	7,27

(1) Ostwald, loc. cit.
(2) Ostwald, loc. cit.
(3) Ostwald, loc. cit.

Questa diversità di comportamento tra gli acidi, e gli acidi ed i sali, apparentemente così strana, trova anche in questo caso completa spiegazione nella mesoidria.

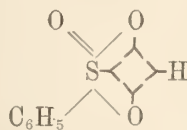
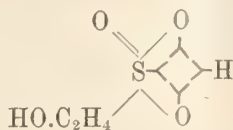
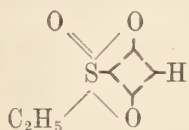
1. Difatti rappresentiamo anzitutto con [I] e [II] rispettivamente gli acidi solforoso e solforico:

[I] [II]

l'uno e l'altro si presentano mesoidrici biciclici: come per gli acidi carbossilici e con lo stesso meccanismo, che per brevità non ripeto, idrolizzandosi gradatamente e successivamente i due nuclei danno origine ai veri acidi [III] e [IV] il [I]; e [V] e [VI] il [II]; dei quali [III] e [V] mono-atomici, e [IV] e [VI] biatomici:

[III] [IV] ; [V] [VI]

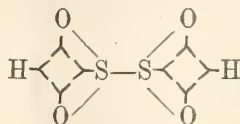
Per l'acido solforoso si conoscono infatti questi due stadî d'equilibrio: esso si comporta come acido monoatomico rispetto alla corrente, anche a forte diluizione, come risulta dalla tavola, ed in acidimetria [1] se si usa come indicatore il metilorange; biatomico con la fenolftaleina.

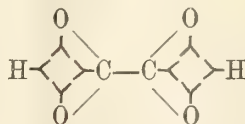
Con l'acido solforico invece non si è arrivato finora in alcun modo a fissare il punto in cui finisce l'idrolisi del 1° nucleo, senza incominciare quella del 2°; ma ciò non può arrecare meraviglia se si confrontano le formloe [III] e [V] e si considera quanta influenza debba esercitare in [V] a far aprire il nucleo mesoidrico residuale il radicale 0 = legato direttamente allo zolfo.

Poichè anche su questo nucleo mesoidrico è notevole tale influenza dei radicali; essa risulta evidente negli acidi solfonici:

C_2H_5 — $HO.C_2H_4$ — C_6H_5

[1] Lunge. Dingl. polyt. Journ. *250*, 230; Thomson, Chem. News *47*, 136.

dove viene esercitata assieme da 0 = e dall'alchile o arrile, acidi che in tutte le manifestazioni sono più attivi del solforico, come mostra l'ultima tavola; e risulta ugualmente dal comportamento dell'acido ditionico:

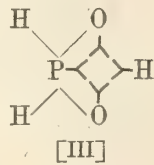
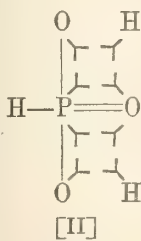
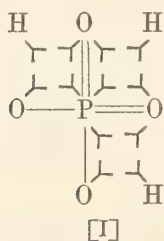
```
    O        O
    ⅄\      /⅄
H-< >-S--S-< >-H
    Y/      \Y
    O        O
```

completamente dissociato anche a piccole diluizioni, che possiamo paragonare all'acido ossalico:

```
    O        O
    ⅄\      /⅄
H-< >-C--C-< >-H
    Y/      \Y
    O        O
```

e quindi, come abbiamo detto per questo, la facilità dell'idrolisi è dovuta all'azione che esercita un nucleo mesoidrico sull'altro.

L'acido selenioso si comporta come il solforoso rispetto alla corrente ([1]) ed agli indicatori ([2]); ed il selenico ([3]) come il solforico: sono dunque anch'essi composti mesoidrici, di formole rispettivamente simili.

Tutti i sali invece sono prodotti di sostituzione del metallo all' H dei veri acidi, come mostra il loro comportamento, qualitativamente e quantitativamente paragonabile a quello di NaCl.

2. Ciò che ho detto per gli acidi solforoso e solforico, va ripetuto per gli acidi fosforico, fosforoso ed ipofosforoso, le cui formole mesoidriche sono rispettivamente:

```
H   O   H            O   H
Y- -Y||Y- -Y         |Y- -Y
⅄- -⅄||⅄- -⅄         |⅄- -⅄             H   O
O----P====O        H--P====O             \ /⅄
     |Y- -Y          |Y- -Y               P-< >-H
     |⅄- -⅄          |⅄- -⅄              / \Y
     O   H           O   H              H   O
    [I]               [II]               [III]
```

cioè è un composto triciclico il fosforico [I], biciclico il fosforoso [II] e monociclico l'ipofosforoso [III].

([1]) Ostwald, loc. cit.

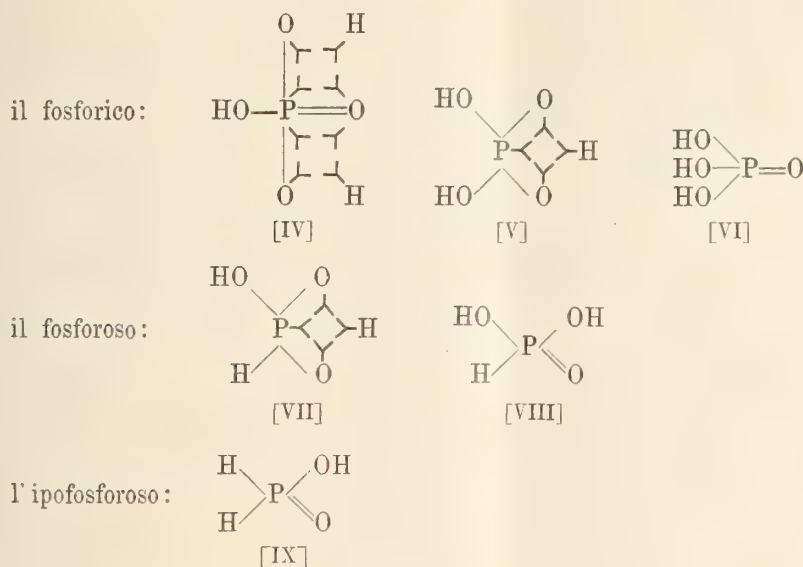
([2]) Miolati e Mascetti, Gazz. chim. ital. (1901), I, 110.

([3]) Ostwald, loc. cit.

Per idrolisi ciascuno può dare origine successivamente ai seguenti prodotti:

```
                  O   H
                  |Y  Y
                  |L  L
il fosforico:   HO—P===O        HO   O
                  |Y  Y            \/ λ          HO\
                  |L  L            P<  >-H       HO—P=O
                  O   H            /\ Y          HO/
                                 HO   O
                 [IV]               [V]              [VI]

                 HO   O
                   \/ λ           HO      OH
il fosforoso:      P<  >-H          \P<
                   /\ Y            H/    \\O
                 H    O
                 [VII]              [VIII]

                 H     OH
l' ipofosforoso:  \P<
                 H/   \\O
                 [IX]
```

Tutti questi stadî sono sperimentalmente conosciuti. Difatti l'acido fosforico si comporta come monoatonico [IV] rispetto alla corrente, ed in acidimetria col metilorange ([1]); biatomico [V] con la fenolftaleina; e triatomico [VI] nei sali insolubili, nei quali viene evitata l'idrolisi, che tenderebbe a far passare i sali alla forma [V], come avviene nei sali solubili.

L'acido fosforoso si comporta pure come monoatomico rispetto alla corrente ed al metilorange e biatomico con la fenolftaleina ([2]). L'acido ipofosforoso è sempre monoatomico.

Non meno interessante è il fatto che, pure comportandosi rispetto alla corrente tutti e tre come acidi monoatomici, l'acido ipofosforoso conduce più del fosforoso e questo più del fosforico; perchè il primo contiene due atomi d'idrogeno, oltre il mesoidrico, che facilitano l'apertura del nucleo a cui sono direttamente attaccati — analogamente a quanto abbiamo osservato a proposito dell'acido formico —; il secondo uno soltanto; ed il terzo nessuno.

L'acido arsenico rispetto alla corrente ed agli indicatori si comporta come il fosforico e quindi gli spetta formola mesoidrica uguale.

3. Un terzo ed ultimo gruppo interessante di acidi inorganici ossigenati viene costituito da quelli contenenti un solo atomo d'idrogeno per più di due atomi d'ossigeno: l'esperienza mostra ch'essi si comportano in modo del tutto identico agl'idracidi degli alogeni ([3]).

([1]) Joly, Ann. chim. et phys. [6], 5, 137 (1885).

([2]) Miolati e Mascetti, loc. cit., 122.

([3]) Ostwald, loc. cit.

Elettrolita	μ_8	μ_{32}	μ_{64}	μ_{256}	μ_{1024}
HCl	331	369	374	378	380
$HClO_3$	331	363	367	377	377
$HClO_4$	336	374	379	382	382
$HBrO_3$	—	337	347	366	376
HNO_3	331	367	371	376	378
HJO_3	181	307	327	348	354
HJO_4	—	209	253	326	363

Fattore *i* in crioscopia:

HCl 1,90 ; $HClO_3$ 1,91 ; $HClO_4$ 1,94 ; HNO_3 1,92 ; HJO_3 1,73.

	Catalisi dell'acetato di metile	Inversione dello zucchero	Conducibilità
HCl	100	100	100
HNO_3	92	100	99,6

Evidentemente il solo atomo d'idrogeno che si trova in queste molecole, potendo essere ugualmente attratto da tutti gli atomi d'ossigeno, che contengono, o non arriva a formare alcun nucleo mesoidrico, assumendo direttamente la forma ossidrilica ionizzabile, risultante di tutte quelle forze uguali di attrazione:

$$HO-Cl\langle^{O}_{O} \qquad HO-Cl\equiv^{O}_{O}{}_{O} \qquad HO-Br\langle^{O}_{O} \qquad HO-N\langle^{O}_{O} \;;$$

ovvero molto facilmente idrolizzabile, ciò che deve condurre ai medesimi risultati di conducibilità.

I valori dell'acido iodico, e più ancora quelli dell'acido periodico, sono inferiori a quelli di HCl, evidentemente per la tendenza che hanno tutti e due questi acidi, e più specialmente il secondo, a comportarsi come acidi poliatomici, come il fosforico, di cui il periodico presenta il comportamento; difatti com'esso rispetto alla corrente, ed in acidimetria col metilorange, è monoatomico; e con la fenolftaleina biatomico (¹). Anche le loro molecole quindi, contenendo più atomi d'idrogeno, poichè hanno addizionato stabilmente acqua, debbono avere struttura polimesociclica come quella dell'acido fosforico.

(¹) Miolati e Mascetti, loc. cit., 132.

Fatti dunque apparentemente d'indole molto disparata ed appartenenti ai più svariati capitoli della chimica trovano completa, uniforme e semplice spiegazione in questa mia nuova ipotesi della mesoidria, ed alla stregua di pochi concetti fondamentali — i tre adottati nei singoli casi.

Abbiamo visto che anche in chimica inorganica si riscontrano numerosi nuclei mesoidrici tetragonali; sicchè possiamo dire in generale che il concetto della mesoidria va applicato ogni volta che si abbia una triade di elementi polivalenti qualunque, siano essi uguali tutti e tre, come nei diazo-amidocomposti; o due soltanto: simmetricamente disposti, come negli acidi ossigenati, ovvero contigui, come negl' isodiazo; o tutti e tre diversi; purchè inoltre nelle formole strutturistiche, attualmente in uso, fra due di questi elementi polivalenti esistano un doppio o triplo legame ed un atomo d' idrogeno, che si faccia appartenere ad uno o all'altro dei due elementi polivalenti estremi.

E concluderò facendo notare che la mesoidria per tutto quanto ho esposto può considerarsi come il primo tentativo per avvicinare la meccanica atomica a quella celeste.

Chimica. — *Azione del solfuro ammonico sulle αα-dicloroamidi e sulle α-chetoamidi.* Nota del prof. C. Ulpiani e G. Chieffi, presentata dal Socio E. Paternò.

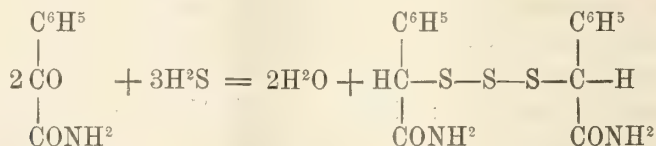
Uno di noi, in un lavoro eseguito in collaborazione col dott. Ciancarelli [1], ha studiato l'azione dell' H^2S sugli acidi chetonici aromatici e sulle corrispondenti ammidi prendendo per punto di partenza l'acido benzoilformico e l'ammide benzoilformica, e ottenendo quali prodotti delle due reazioni l'acido tritiodifenilacetico (e da questo il tiofenilacetico e il ditiodifenilacetico) e la tritio-difenilacetammide.

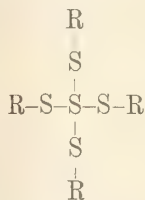
Continuando in questa serie di studi e nella speranza di poter meglio delucidare l'andamento di queste reazioni, abbiamo voluto studiare l'azione dell'idrogeno solforato sulle αα-dicloroamidi data anche l'analogia fra il gruppo —CO— e il gruppo $— C Cl^2 —$.

Abbiamo scelto come primo termine delle nostre esperienze l'amide fenildicloracetica e questo per poter meglio paragonare i prodotti risultanti con quelli ottenuti dalla benzoilformammide: in seguito abbiamo esteso le nostre esperienze anche alla αα-dicloroammidi alifatiche (dicloroacetammide e α-dicloropropionammide).

[1] Gazz. Chim. It., vol. 34 (1), pag. 161.

Come risulta dal lavoro precedentemente citato, le α-chetoammidi con l'idrogeno solforato danno le tritio-diammidi:

$$\begin{array}{c} C^6H^5 \\ | \\ 2\,CO \\ | \\ CONH^2 \end{array} + 3H^2S = 2H^2O + \begin{array}{c} C^6H^5 \\ | \\ HC \\ | \\ CONH^2 \end{array} \!-\! S \!-\! S \!-\! S \!-\! \begin{array}{c} C^6H^5 \\ | \\ C \\ | \\ CONH^2 \end{array} \!-\! H$$

Le dicloroammidi invece con l'idrogeno solforato non reagiscono probabilmente a causa dell' HCl, che si produrrebbe nella reazione, ma reagiscono col solfuro ammonico. Con questo trattamento però non si formano le corrispondenti tritio-diammidi: R-S-S-S-R, ma per tutte e tre le dicloroammidi sperimentate, si origina un aggruppamento molecolare più complesso, in cui cinque atomi di zolfo si legano a quattro residui ammidici, al quale abbiamo creduto di dover assegnare il seguente tipo di struttura:

$$\begin{array}{c} R \\ S \\ | \\ R\text{–}S\text{–}S\text{–}S\text{–}R \\ | \\ S \\ | \\ R \end{array}$$

Per spiegare il meccanismo di questa reazione, abbiamo sottoposto all'azione del solfuro ammonico la benzoilformammide. Questa chetoammide, che con l' H^2S dà la tritio-difenilacetammide, col solfuro ammonico ha dato il medesimo prodotto, che si ottiene dalla reazione della $\alpha\alpha$-dicloro-fenilacetammide e solfuro ammonico, una sostanza, cioè, bianchissima, cristallizzata in tavolette rettangolari, fondente a 235°, la pentatio-tetrafenilacetammide. Non solamente: facendo agire l'ammoniaca sulla tritio-difenilacetammide si ottiene pure questa sostanza fondente a 235°.

Da queste esperienze si può concludere, che nella reazione col solfuro ammonico i due gruppi $\begin{array}{c}|\\CO\\|\end{array}$ e $\begin{array}{c}|\\CCl^2\\|\end{array}$ si comportano ugualmente dando origine a un medesimo prodotto, e che i due componenti del solfuro ammonico agiscono con meccanismo perfettamente distinto: in un primo tempo l'idrogeno solforato produce l'aggruppamento tritio-diammidico R-S-S-S-R, e solo successivamente l'ammoniaca forma la molecola più complessa delle pentatio-tetrammidi.

Azione del solfuro ammonico sull'$\alpha\alpha$-diclorofenilacetammide.

L'ammide fenildicloracetica non era finora stata preparata, perciò abbiamo pensato di ottenerla dall'etere etilico dell'acido fenildiclacetico (preparato

alla sua volta secondo il metodo di Claisen) (¹) facendolo reagire con ammoniaca alcoolica.

Dopo ventiquattro ore, diluendo la soluzione alcoolica con acqua, precipita una sostanza bianca cristallina. Essa è insolubile in acqua, solubilissima in alcool, etere, cloroformio, solubile solo a caldo in ligroina e benzolo dal quale l'abbiamo cristallizzata. Fonde a 111-112° e le analisi hanno dato i seguenti risultati:

Sostanza	N calcolato	N trovato
0,4939	6,8 %	6,7 %

Cloro

Sostanza	Ag Cl	Cl trovato	Cl calcolato
0,4081	0,5753	34,9 %	34,8 %
0,3063	0,4319	34,93 %	34,8 %

Non resta alcun dubbio dunque che la sostanza ottenuta è la

$$\begin{array}{c} C^6H^5 \\ | \\ C\,Cl^2 \\ | \\ CONH^2 \end{array}.$$

Per poter fare reagire il cloro con l' H^2S, abbiamo sostituito questo con solfuro d'ammonio poichè, secondo il nostro concetto, mentre avrebbe rispettato il gruppo ammidico, avrebbe in pari tempo reagito con il cloro.

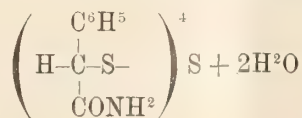
Difatti la $C^6H^5 — C\,Cl^2 — CONH^2$ fu sciolta in alcool e venne aggiunto a poco a poco e in varie volte del solfuro ammonico riscaldando il miscuglio a bagno-maria. La soluzione lasciata a sè, dopo un'ora circa comincia ad abbandonare una sostanza bianca polverulenta mista a dello zolfo. Filtrato e lavato con acqua questo precipitato, si è avuta una sostanza bianchissima che al microscopio appare cristallizzata in forma di tavolette rettangolari allungate isolate e variamente incrociate fra loro.

Essa è insolubile in alcool, etere, ed in quasi tutti i solventi organici, un poco solubile in acido acetico glaciale dal quale l'abbiamo potuto cristallizzare tenendola per parecchio tempo a ricadere e quindi filtrando, svaporando un po' d'acido acetico e poi abbandonandola a sè stessa per qualche giorno.

Essa fonde a 235°.

Gli acidi anche a caldo non alterano il gruppo ammidico.

Determinate le principali proprietà, ne abbiamo fatto le analisi, ma da esso risulta che non si è ottenuta la tritio-difenilacetammide, come avevamo sperato, ma un composto di condensazione corrispondente alla formola

$$\left(\begin{array}{c} C^6H^5 \\ | \\ H-C-S- \\ | \\ CONH^2 \end{array}\right)^4 S + 2H^2O$$

(¹) Berich. 12, pag. 630.

gr. 0,1941 hanno ıato gr. 0,3748 di CO^2 e gr. 0,0925 di H^2O
gr. 0,2176 " " " 0,4196 " CO^2 e gr. 0,1060 di H^2O
gr. 0,3360 " " " 0,5395 " Ba SO^4
gr. 0,4482 " " " 0,7192 " Ba SO^4
gr. 0,2250 " " cm.³ 15,2N press. 758 t = 15

	Trovato %			Calcolato %
C	52,65	52,57	C	52,44
H	5,29	5,40	H	4,91
N	7,73		N	7,65
S	22,01	22,00	S	21,85

Secondo queste analisi ripetute più volte, specialmente per lo zolfo, non può ammettersi che un composto della formola grezza più sopra accennata, nella quale abbiamo 5 atomi di zolfo per 4 molecole d'ammide fenilacetica.

Azione del solfuro ammonico sulla benzoilformammide.

Ottenuto il composto innanzi accennato così differente nella sua costituzione da quello che si ottiene dalla reazione fra H^2S e ammide benzoilformica, abbiamo voluto studiare enche l'azione del solfuro ammonico su quest'ammide chetonica.

Abbiamo sciolto la benzoilformammide in alcool e trattata con $S(NH^4)^2$ nello stesso modo precedentemente descritto.

Dopo circa un'ora precipita la medesima sostanza bianca cristallina, che purificata dall'acido acetico fonde a 235° ed è uguale per tutti i suoi caratteri e pel suo comportamento chimico alla sostanza già descritta.

Azione dell'ammoniaca sulla tritio-difenilacetammide.

Abbiamo sottoposta ad una corrente d'ammoniaca gassosa una soluzione alcoolica di tritio-difenilacetammide. Dopo qualche minuto il liquido assume una colorazione gialla ed incomincia a formarsi un precipitato cristallino che cresce fino a dare un rendimento quantitativo. Anche questa sostanza purificata dall'acido acetico fonde a 235°, ed è uguale per tutti i suoi comportamenti fisici e chimici al prodotto ottenuto con i due metodi già descritti.

Azione del solfuro ammonico sulla dicloracetammide.

Abbiamo voluto studiare il comportamento del $S(NH^4)^2$ con le α-diclòrammidi della serie grassa scegliendo come punto di partenza la dicloracetammide. Fu messa a reagire la dicloracetammide con $S(NH^4)^2$ in un pallone a freddo. Dopo qualche minuto il liquido comincia a bollire fortemente, mentre la dicloracetammide va mano mano sciogliendosi.

Il liquido giallo rossastro risultante dalla reazione venne svaporato a bagno-maria per scacciare l'eccesso di solfuro ammonico e portato quasi a secchezza. Resta in definitiva zolfo, cloruro ammonico e una sostanza bianca polverulenta. Il residuo venne purificato prima dall'acqua, nella quale detta sostanza è solubile a caldo. Dalla soluzione acquosa raffreddata cristallizza il prodotto che viene poi ricristallizzato dall'alcool a caldo. Esso fonde a 146-148° e le analisi confermano anche per esso la formola $\left(\begin{matrix} H^2\text{-}C\text{-}S \\ \quad | \\ CONH^2 \end{matrix}\right)^4 S$.

I risultati delle analisi sono i seguenti:

gr. 0,3510 di sostanza diedero gr. 1,0507 di $BaSo^4$
gr. 0,3360 " " " " 0.9912 di $BaSO^4$
gr. 0,3298 " " " " 0,3002 di CO^2 e gr. 0,2115 di H^2O
gr. 0,3162 " " " " 0,2863 di CO^2 e gr. 0,1261 di H^2O
gr. 0,2570 diedero cm.^{3} 31,1 di N-P. 759,55 -t-9°.

	Trovato %		Calcolato %
H	4,4	4,4	4,3
C	24,4	24,6	24,48
S	40,9	40,6	40,8
N	14,52		14,28

Azione del solfuro ammonico sulla α-dicloropropionammide.

Come per l'ammide dicloracetica ho trattato l'ammide α-dicloropropionica con $S(NH^4)^2$. Per questo composto però la reazione non avviene spontaneamente come per quello precedente, ma bisogna aiutarla scaldando il miscuglio a bagno-maria. La dicloropropionammide si scioglie, e il liquido svaporato lascia anche in questo caso insieme allo zolfo ed al $ClNH^4$ una sostanza bianca che è stata cristallizzata parecchie volte dall'acqua e dall'alcool. Come le precedenti sostanze ottenute, anche questa appare al microscopio in forma di tavolette rettangolari; fonde a 187-188° e le analisi hanno dato i seguenti risultati:

gr. 0,2270 di sostanza hanno dato gr. 0,5839 di $BaSO^4$
gr. 0,2574 " " " " " 0,6700 di $BaSO^4$
gr. 0,1577 " " " " cm.^{3} 16,8 di N-P 761,65 t = 15°
gr. 0,1612 " " " " cm.^{3} 17,4 di N-P 759,9-t = 8°,2

	Trovato %		Calcolato %
S	35,15	35,6	35,5
N	12,79	12,80	12,5

Azione della potassa sull'ammide pentatiotetrafenilacetica.

Facendo reagire a caldo su questa ammide spappolata in acqua una quantità calcolata di KOH, in modo che ad una molecola di essa ne corrispondono sei di KOH, essa si scioglie e per aggiunta di HCl si ha pure svolgimento di H^2S e formazione di un olio simile al tiofenilacetico. Dà anch'esso con cloruro ferrico la caratteristica colorazione bleu. Seguendo un procedimento simile a quello usato altra volta da uno di noi pel tiofenilacetico [1] si ottiene un prodotto cristallizzato, il quale poco dopo tempo si vede comparire nella soluzione stessa. È abbastanza solubile in acido acetico, meno in etere ed insolubile in acqua. Fonde a 215° e al microscopio appare sotto forma di cristallini rettangolari allungati.

Le analisi hanno dato i seguenti risultati:

gr. 0,1914 di sostanza hanno dato gr. 0,3692 di CO^2 e gr. 0,0923 di H^2O
gr. 0,4412 " " " " " 0,5797 di $BaSO^4$

	Trovato %	Calcolato % per $C^{16}H^{14}O^4S^2 2H^2O$
C	52,61	52,46
H	5,2	4,9
S	18,4	17,46

Azione della KOH *sulla pentatio-tetraglicolammide.*

Allo stesso modo abbiamo fatto reagire su questo composto la KOH calcolata 6 di KOH per una di ammide. Questa si scioglie a caldo dando un liquido giallo che acidificato con HCl sviluppa H^2S. Il liquido acido viene estratto con etere, il quale distillato lascia una sostanza oleosa gialla con odore caratteristico di tiocomposto solubile in acqua. La soluzione acquosa riduce il cloruro ferrico; perciò abbiamo sciolto tutto l'olio in acqua, trattata la soluzione col $FeCl^3$, acidificata con HCl ed estratta con etere. L'etere svaporato ha lasciato un residuo cristallino che ricristallizzato dal benzolo fonde a 100° e riconosciuto per le sue proprietà fisiche e chimiche per l'acido ditiodiglicolico: $C^4H^6O^4S^2$.

Azione della KOH *sull'ammide pentatiotetrapropionica.*

Nelle identiche condizioni del precedente è stato anche questo composto trattato con la KOH. Il prodotto ultimo della reazione è stato anche qui un olio giallo solubile in acqua e che ossidato con cloruro ferrico dà l'acido ditiodilattico $C^6 H^{10} O^4 S^2$.

[1] Gazz. Chim. Ital., vol. 34 (1), pag. 168.

Chimica. — *Metodo rapido per la determinazione dell'acido citrico nell'agro di limone* [1]. Nota del prof. C. Ulpiani e A. Parrozzani, presentata dal Socio E. Paternò.

Essendo di grandissima importanza per il commercio dell'agro di limone il poter conoscere in breve tempo e con la massima esattezza il contenuto reale in acido citrico, noi abbiamo stabilito un metodo rapido e preciso per la determinazione dell'acido citrico nell'agro.

Il metodo è basato sul fatto che una soluzione di acido citrico, contenente cloruro di calcio, precipita per aggiunta di soda, *a freddo* quando tutta l'acidità è saturata, *a caldo* quando ne è saturata un terzo.

Perciò la differenza fra il numero dei $cm.^3$ di soda necessarî, perchè incominci la precipitazione a freddo ed il numero dei $cm.^3$ necessarî, perchè incominci la precipitazione a caldo, indica i $^2/_3$ dell'acido citrico contenuto nella soluzione.

La determinazione negli agri cotti si esegue così:

1° In un volume noto di agro si determina approssimativamente con Na OH normale l'acidità totale.

2° In pallone tarato da cc. 200 si versano cc. 50 di agro cotto, si satura con Na OH N circa un decimo dell'acidità totale (così precipitano dopo l'ebollizione l'acido tartarico e l'acido assalico, che costituiscono al massimo $^1/_{10}$ dell'acidità totale degli agri); si aggiungono circa grammi 17 di $CaCl_2$ e grammi 5 di carbone animale, si fa bollire, si raffredda, si porta a segno e si filtra; nel filtrato si fanno le due prove:

Prova a freddo: A cc. 50 del filtrato si aggiunge mediante buretta Na OH normale; fin dalle prime gocce si ha un precipitato che, agitando, sparisce; si continua ad aggiungere soda, agitando sempre, finchè si ha un leggero intorbidamento permanente del liquido. Per ottenere questo intorbidamento basta una sola goccia di soda, in eccesso a quella necessaria per la saturazione dell'acidità totale del liquido in esame. Si nota il numero dei cc. necessarî. Siano cc. A.

Prova a caldo: cc. 50 del filtrato si fanno bollire, e mentre bolle e si agita, si aggiunge soda normale goccia a goccia: il precipitato che si forma sparisce finchè non è saturata un terzo dell'acidità. A questo punto il precipitato comincia a formarsi e non si scioglie più. Anche in questa prova una sola goccia di soda in più della quantità necessaria a saturare il

[1] Lavoro eseguito nella R. Stazione Agraria di Roma.

terzo dell'acidità dà un precipitato visibilssimo, specialmente se si lascia per qualche momento depositare al fondo della bevuta [1].

Si nota il numero dei cm.³ necessarî per avere questo precipitato. Siano cm.³ B.

A-B rappresenta il numero dei cm.³ di soda normale, corrispondente ai due terzi di acido citrico contenuto nella soluzione provata (cm³ 50); ovvero corrisponde alla quantità di acido citrico contenuta nello stesso numero (A-B) di cm.³ di soluzione normale di acido citrico.

Allora $\frac{(A - B)\, 0{,}07}{2}$ [2]. 3 dà la quantità di acido citrico totale in cc. 50 della soluzione. Con un semplice calcolo si sa la quantità di acido citrico in cc. 100 di agro.

Con questo metodo la determinazione di acido citrico richiede al massimo mezz'ora.

Il metodo è stato applicato, in confronto col metodo ufficiale [3]:

1° A soluzioni di acido citrico note.

2° A soluzioni di acido citrico con citrati alcalini, con acido ossalico, tartarico e rispettivi sali.

3° A soluzioni come nel n. 2 più acidi minerali (cloridrico, nitrico e solforico).

4° A campioni di agro cotto proveniente da diverse fabbriche.

Con queste prove si è constatato, che nel primo caso tanto il metodo ufficiale che il metodo proposto dànno la quantità esatta di acido citrico contenuto nella soluzione; nelle altre due prove si è osservato che il metodo ufficiale dà sempre percentuali di acido citrico superiore alla reale, perchè con tale metodo vengono calcolati come acido citrico anche gli altri acidi ossalico, tartarico, malico ecc. sempre presenti nell'agro cotto. Col metodo proposto si ha invece solo e tutto l'acido citrico totale, somma dell'acido libero e del combinato.

I due precipitati che si ottengono nelle due prove a caldo ed a freddo, sono in corso di studio.

(1) In questa prova è indispensabile, fare prima un saggio con l'approssimazione di un cm³, facendo bollire il liquido per due o tre minuti per ogni cm³ che si aggiunge; poi, ripetere la prova, con l'avvertenza di far bollire per due o tre minuti il liquido, per ogni goccia che si aggiunge, verso il termine della reazione.

(2) 0,07 è uguale ai grammi di acido nitrico contenuto in 1 cm.³ di soluzione di acido citrico normale.

(3) Metodo ufficiale: Si satura con $NaOH$ un volume noto di agro, si svapora, si incenerisce, si titola l'alcalinità con H_2SO_4 N. Il numero dei cm.³ di H^2SO_4 usati, dà l'acidità totale dell'agro, che si calcola come acido citrico totale.

Fisiologia. — *Sulla Fisiologia della Respirazione*. II. *Della tonicità dei muscoli respiratorî*. Nota di V. Ducceschi, presentata dal Socio L. Luciani.

Dalle tre forme per le quali si manifesta a noi l'attività funzionale dei centri del respiro, e cioè il *ritmo* delle respirazioni, l'*ampiezza* loro e lo stato di *tonicità* della muscolatura toracica e del diaframma, quest'ultima è la meno nota; la scarsezza delle nostre cognizioni a suo riguardo risente in parte della oscurità che ancora domina sulle manifestazioni del tono nei muscoli scheletrici. Ho creduto perciò degno di essere registrato un fenomeno riguardante la tonicità dei muscoli del respiro, che mi avvenne di osservare recentemente. Come per altre ricerche sulla innervazione respiratoria, anche per questa ci apparisce forse maggiore l'interesse suo come contributo alle nostre conoscenze sulle attività funzionali dei centri nervosi, che non per ciò che si riferisce ai fenomeni del respiro. Le manifestazioni del ritmo e della intensità degli atti respiratorî ci si mostrano ricollegate più direttamente alla finalità della funzione di cui sono strumento, di quello che ciò appaia per lo stato di tonicità dei muscoli che partecipano a quella funzione. Questo è dovuto a che noi vediamo raramente entrare in azione, in condizioni normali, i fenomeni del tono dell'apparato respiratorio, forse anche perchè non sono sempre adeguati a raccoglierne le manifestazioni i mezzi in uso per registrare i moti respiratorî. Ma un'altra ragione della minore importanza per la funzione respiratoria che noi siamo inclinati ad attribuire allo stato di tonicità dei muscoli del respiro, sta forse anche nel non aver rivolto ancora la patologia la sua attenzione a questa manifestazione dell'attività funzionale dei centri respiratorî, la quale ha indubbiamente una parte tutt'altro che trascurabile in molti fatti morbosi che hanno sede nell'apparato del respiro ma che sfugge facilmente all'indagine clinica.

Premetto alla esposizione delle mie ricerche un breve cenno sullo stato attuale delle nostre conoscenze intorno alla tonicità dei muscoli del respiro.

Le oscillazioni nella tonicità dei muscoli respiratorî furono descritte per la prima volta del 1885 dal Mosso [1] che le osservò nel coniglio avvelenato con piridina e nell'uomo durante il sonno. Tali oscillazioni comparivano spontaneamente e si collegavano spesso col fenomeno della respirazione periodica; in questo caso la diminuzione nella tonicità dei muscoli coincideva con un abbassamento nella forza dei movimenti del respiro. Ma il Mosso vide che le oscillazioni del tono potevano presentarsi anche restando inal-

[1] Mosso A., *La respirazione periodica e la respirazione superflua o di lusso*. Memorie della R. Accad. dei Lincei. Classe di scienze fis. ecc, ser. 4ª, vol. I, 1884-85, pag. 457.

terato il ritmo del respiro ed erano indipendenti dalle oscillazioni nella attività del centro vasomotorio.

Pochi anni dopo (1890) l'Aducco (¹) nelle sue ricerche sui centri respiratorî, osservò spesso sui cani col bulbo cocainizzato le oscillazioni toniche dei muscoli respiratori ed in ispecie di quelli del torace. Egli constatò un fatto importante per le sue conseguenze dottrinali, e cioè che durante la paralisi bulbare da cocaina, nella completa assenza dei movimenti respiratorî spontanei, vi possono essere dei cambiamenti nel tono dei muscoli del respiro. Tali oscillazioni del tono cessano completamente nell'asfissia avanzata.

Il Mosso (²) ritornò parecchi anni più tardi (1903) ad occuparsi dello stesso argomento e vide le oscillazioni nella tonicità del torace e del diaframma nel coniglio normale, sveglio e non fissato sull'apparecchio di contenzione; quelle variazioni non coincidevano con i cambiamenti nel volume dei vasi sanguigni dell'orecchio. Le oscillazioni della tonicità si ritrovano più forti del coniglio addormentato non troppo profondamente con cloralio; quando il sonno è molto profondo, scompaiono. Anche l'uomo normale, sveglio, presenta quel fenomeno tanto nei muscoli del torace quanto nel diaframma; in queste due parti le modificazioni del tono decorrono ordinariamente, ma non sempre, in modo parallelo.

Le stimolazioni cutanee (raffreddamento) cagionano nell'uomo delle variazioni considerevoli (e non parallele) nella tonicità della muscolatura toracica e del diaframma. Inalando un miscuglio gassoso ricco di anidride carbonica (20 °/₀) comparisce nell'uomo un tetano inspiratorio, seguito talvolta da un abbassamento del tono. Anche se si trattiene o si ostacola il respiro, avviene un aumento di tonicità del torace e del diaframma.

La stanchezza produce nell'uomo una diminuzione di tonicità dei muscoli respiratorî. Anche il Mosso ha veduto che vi possono essere dei cambiamenti nel tono di quei muscoli nell'assenza dei movimenti respiratorî spontanei.

In ulteriori ricerche (³) il Mosso notò che la tonicità del torace, ma più ancora quella del diaframma, diminuiscono per breve tempo durante l'apnea.

Egli stabilì poi, con nuovi fatti, l'indipendenza dello stato di tonicità dei muscoli respiratorî dal ritmo e dalla intensità delle respirazioni.

Le oscillazioni nella tonicità della muscolatura dell'apparato respiratorio non rappresentano che periodi di maggiore o minore attività di una parte dei centri del respiro.

La prontezza con cui si modifica la tonicità per gli eccitamenti esterni, fa ritenere quella come la prima manifestazione (in ordine al tempo) della modificata influenza del centro respiratorio sui muscoli che ne dipendono. Per il Mosso l'origine dei fenomeni di tonicità dei muscoli del respiro risiede piuttosto nel midollo allungato.

Il fenomeno da me osservato, e che ora descriverò brevemente, consiste in ciò che dopo la doppia vagotomia più non si riesce a produrre nel cane le modificazioni riflesse nella tonicità dei muscoli respiratorî. Le oscillazioni della tonicità del torace e del diaframma possono dividersi: *a*) in automa-

(¹) Aducco V., *Sur l'existence et la nature du centre respiratoire bulbaire.* Archives ital. de biol. XIII, 1891, pag. 116.

(²) Mosso A., *I movimenti respiratorii del torace e del diaframma.* Memorie della R. Accad. delle Scienze, Torino, Sez. II, tom. LIII, 1903, pag. 397.

(³) Mosso A., *La fisiologia dell'apnea studiata nell'uomo.* Memorie della R. Accad. delle Scienze, Torino, Sez. II, tom. LIII, 1903, pag. 367; *La respirazione periodica quale si produce nell'uomo sulle Alpi,* ibid. vol. LV, 1905, pag. 57.

tiche o spontanee, che si presentano senza una cagione esterna apprezzabile, e: *b*) in riflesse, dovute cioè ad eccitamenti esterni e che si possono provocare artificialmente tanto nell'uomo che negli animali. Nel cane, nelle comuni circostanze di osservazione e di esperimento, le oscillazioni automatiche della tonicità dei muscoli respiratorî sono rare ad osservarsi, od almeno non sono così evidenti come p. es. nel coniglio. Ma si ottengono però facilmente le modificazioni riflesse con gli eccitamenti periferici i più svariati, ed in special modo con la stimolazione meccanica od elettrica dei tronchi nervosi

Preparato in un cane, sotto la narcosi cloroformica, un ramo del plesso cervicale o brachiale, oppure il nervo crurale, si lascia risvegliare quasi completamente l'animale dalla narcosi e quindi si stimola con una corrente faradica di lieve intensità il tronco nervoso; se contemporanemente si registra la curva dei movimenti respiratorî del torace con un comune pneumografo (io mi servivo di un doppio tamburo del Marey applicato sulla parte media del torace) allora si osserva di solito un sollevamento ben marcato nella ascissa dei moti respiratorî, ossia una dilatazione del torace, che è transitoria e che varia nella sua forma in special modo in relazione con il grado dello stimolo. Anche il ritmo e la intensità delle respirazioni si modificano nello stesso tempo nei modi ben noti, come vedremo meglio fra breve. Eccitamenti elettrici debolissimi cagionano un sollevamento lento e poco marcato dell'ascissa ed i caratteri delle singole respirazioni si modificano pochissimo. Le stimolazioni più forti, e così pure il pinzettamento, la legatura o lo stiramento del tronco nervoso, cagionano di solito una dilatazione improvvisa e considerevole del torace (fig. 1) l'animale trasalisce, sussulta e le respirazioni divengono assai più ampie mentre la loro frequenza od aumenta in un primo tempo per poi dar luogo ad una rarefazione più o meno marcata, o quest'ultima si presenta fin da principio. Cessato lo stimolo, ma anche prima, il torace ritorna lentamente allo stato iniziale di tonicità; però talvolta l'ampliamento del torace è seguito da un restringimento transitorio oltre il grado primitivo. In questa ricerca bisogna evitare i forti stimoli che determinano delle reazioni generali, ciò che disturba la registrazione dei fenomeni respiratorî.

Questo è il risultato più frequente ad ottenersi quando si stimolino i tronchi nervosi scoperti; ma per riguardo alla tonicità dei muscoli toracici si hanno talvolta delle eccezioni rappresentate o dalla mancanza di ampliamento del torace o dalla comparsa di un transitorio restringimento di esso. La mia ricerca si è limitata, per quello che riguarda gli effetti della doppia vagotomia dei quali fra breve mi occuperò, ai casi in cui si ottenne come reazione la dilatazione toracica. Si noti che le eccezioni rappresentano un modo tutto individuale di comportarsi del sistema nervoso; nei cani, in cui agli stimoli periferici segue il sollevamento del tono dei muscoli respiratorî toracici, si ottiene costantemente questa reazione, mentre nei pochi casi, in

cui il tono si comporta diversamente, manca di regola la dilatazione riflessa del torace.

Ancora una osservazione da fare. Accennando a questi risultati, io ho a bella posta parlato di dilatazione e restringimento del torace, di innalzamenti ed abbassamenti nella ascissa della curva respiratoria, senza usare i termini « aumento » e « diminuzione » del tono, perchè in molte circostanze è difficile il giudicare, dal semplice aspetto momentaneo del tracciato, se una dilatazione od un restringimento del torace sono cagionati rispettivamente

Fig. 1. — R, Curva dei movimenti toracici nel cane; *i*, inspirazione, *e* espirazione. In 9 si stimola il nervo crurale di sinistra con una corrente faradica; elevazione di tonicità dei muscoli del torace; T, tempo, di cui ogni divisione è uguale ad 1″.

da una accresciuta tonicità dei muscoli inspiratorî o da un rilasciamento dei muscoli espiratorî in precedenza ipertonici e viceversa. Solo caso per caso e quando si abbia una esatta conoscenza delle condizioni di tonicità del torace che precedettero una data reazione, si potrà giudicare di qual natura sia il cambiamento in corso nella tonicità del torace.

Una speciale menzione merita il comportamento del frenico. La legatura, ed in minor grado la sezione, di questo nervo cagiona una rapida, considerevole ed abbastanza duratura dilatazione del torace; serva come esempio la fig. 2. Nello stesso tempo le respirazioni si fanno di solito molto più ampie ed alquanto più rare. Io credetti dapprima che la diminuita tensione della porzione corrispondente del polmone, dovuta alla paralisi di una metà del diaframma, determinasse in via riflessa (per la via del vago) l'aumento di

volume del torace. Ma osservai ben presto che facendo una seconda ed una terza legatura sul tratto centrale del nervo, si riproduceva il fenomeno. Ciò mi convinse che si trattava di una modificazione riflessa della tonicità dei muscoli respiratorî toracici, dovuta alla stimolazione delle fibre afferenti del frenico. Effetti simili si hanno elettrizzando il moncone centrale di quel nervo, ma meno evidenti e costanti per la difficoltà di evitare diffusioni di stimolo ai tronchi nervosi vicini.

Fu per il frenico che io osservai per la prima volta come dopo la sezione dei due tronchi vago-simpatici, il taglio e la legatura di esso non cagionavano più la dilatazione del torace. Si ottenevano invece solo delle modificazioni nel ritmo e

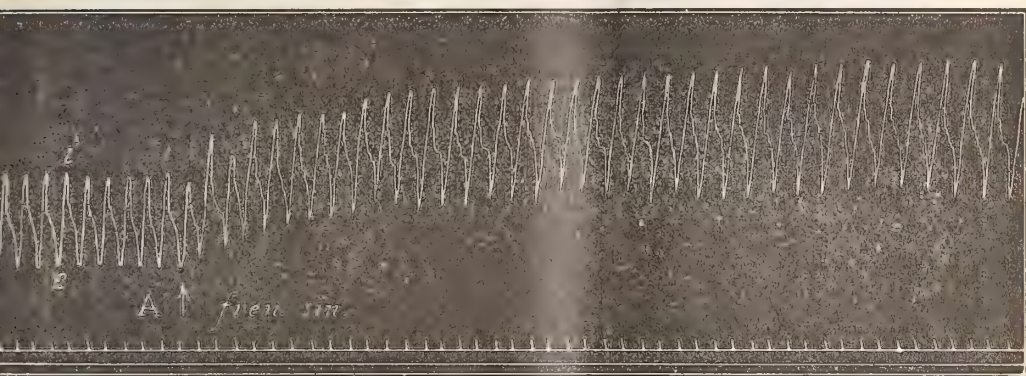



Fig. 2. — Curva dei movimenti toracici nel cane; *i*, inspirazione, *e*, espirazione. In A si lega il frenico sinistro; elevazione nella tonicità dei muscoli del torace. Le divisioni del tempo come nella fig. 1.

nella forza delle respirazioni molto simili a quelle prima osservate; talora si aveva anche un aumento nella frequenza. Mi avvidi dopo poco che lo stesso fatto si verificava anche per la stimolazione di altri nervi misti dopo la doppia vagotomia; si osservavano le modificazioni riflesse nel ritmo e nella intensità delle respirazioni (l'aumento di frequenza e di ampiezza sono la reazione predominante) ma le variazioni riflesse della tonicità nel torace più non si ottenevano. Sperimentai anche in questo caso sui tronchi misti del plesso cervicale e brachiale e sul nervo crurale, servendomi di stimolazioni meccaniche ed elettriche (faradizzazione) ma il risultato fu sempre identico.

Nell'eseguire queste indagini è consigliabile di far trascorrere un certo tempo dal momento della sezione dei vaghi, che fu sempre eseguita sotto la narcosi cloroformica; anche se si attende alcune ore gli effetti non variano, ma il respiro dell'animale è più tranquillo ed i risultati sono più evidenti. Ciò dimostra inoltre che non si tratta di un effetto transitorio, successivo al trauma dalla doppia vagotomia.

Le figure 3 e 4 forniscono un esempio degli effetti della stimolazione dei nervi frenico e del crurale dopo la sezione dei tronchi vago-simpatici. In questo caso manca la dilatazione riflessa del torace.

Come si comporti nelle condizioni ora ricordate la tonicità del diaframma le mie ricerche non permettono di deciderlo; l'applicazione di un frenografo due volte sullo stesso animale a distanza di qualche ora, avrebbe complicato l'esperimento in modo da render difficile qualsiasi deduzione teorica.

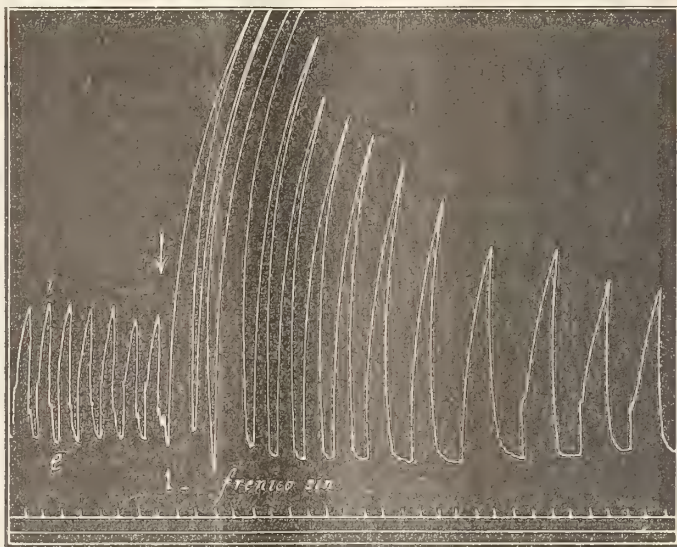



Fig. 3. — Curva dei moti toracici nel cane; *i*, *e*, come nella fig. precedente. In 1 si lega il frenico sinistro. Si erano precedentemente sezionati i due vaghi e manca l'elevazione del tono.

Se la sezione dei vaghi eserciti qualche influenza sulle oscillazioni automatiche, spontanee, della tonicità dei muscoli respiratorî, non è possibile il deciderlo nel cane, dove esse sono assai rare a sorprendere.

La doppia vagotomia determina adunque nei centri respiratorî del cane l'incapacità di reagire agli stimoli esterni con delle modificazioni nello stato di tonicità dei muscoli, la cui funzione è subordinata all'attività di quei centri. L'interpretazione di questo fenomeno non è facile. Nell'Istituto Fisiologico di Roma si è veduto recentemente che la sezione dei vaghi abolisce la dilatazione acuta del torace che segue alla penetrazione dell'acqua nelle vie respiratorie [1], ma ciò non avrebbe fatto certamente supporre che dopo quell'ope-

[1] Cenciarini A. M., *Sulla dilatazione acuta del torace negli annegati*. Archivio di farmacologia sperim. anno 1906, fasc. 8.

razione non si ottenessero più le modificazioni riflesse nella tonicità dei muscoli respiratorî che non si originano nel territorio d'innervazione del vago.

La spiegazione più semplice del fenomeno sarebbe che la doppia vagotomia determina tale uno stato di depressione dei centri respiratorî, da renderli incapaci di reagire agli stimoli esterni con le modificazioni toniche nei muscoli del respiro. In ogni caso un tale stato di depressione non si esplicherebbe certamente sul grado di tonicità della muscolatura respiratoria, perchè è noto

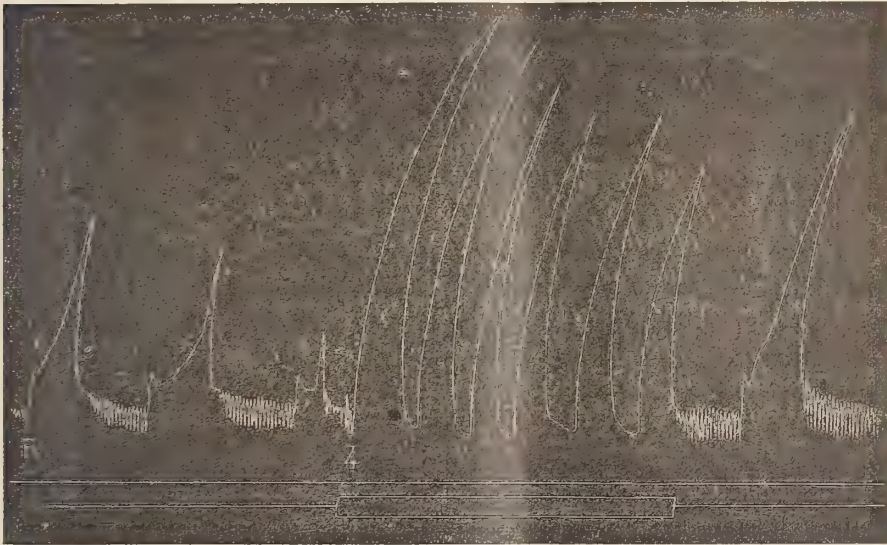



Fig. 4. — Curva dei moti del torace; *i*, *e* come nelle figure precedenti. Sezione bilaterale del vago. In 4 si stimola con una corrente faradica il nervo crurale di destra; manca l'elevazione della tonicità.

che esso non subisce delle alterazioni notevoli per la doppia vagotomia. Ma ciò che rende assai perplessi ad accettare una simile spiegazione si è che in seguito alla sezione dei due vaghi persistono le modificazioni riflesse del ritmo e della forza delle respirazioni, mentre mancano le oscillazioni riflesse del tono.

È legittimo quindi il ricercare in un altro ordine di fatti la spiegazione del fenomeno. Entriamo qui naturalmente più che mai nel campo delle ipotesi; ma esse sono necessarie nel caso nostro, rappresentando come la traccia da seguire in ulteriori ricerche che saranno estese anche ad altre specie animali e segnatamente al coniglio. Una seconda spiegazione potrebbe essere la seguente: ogni variazione nella tonicità dei muscoli respiratorî cagiona una modificazione nello stato della tensione media del polmone, modificazione della quale i centri respiratorî son avvertiti per mezzo dei vaghi; quando, per la

sezione di questi nervi, i polmoni sono divenuti anestetici ed i centri nervosi non hanno più la nozione dello stato di tensione media che domina in quegli organi, può essere che manchi allora una delle condizioni perchè si abbiano delle oscillazioni riflesse di quello stato, ossia perchè si producano le variazioni di tonicità dei muscoli respiratorî. Per la muscolatura degli arti sono le radici posteriori che regolano la tonicità; per la muscolatura dell'apparato respiratorio una parte non indifferente in tal regolazione deve spettare alle fibre sensitive del polmone. Non vi è da meravigliarsi quindi se la sezione dei vaghi apporta delle gravi alterazioni nelle capacità toniche dei centri respiratorî; se non si ha la perdita della tonicità (che dipende per la sua semplice persistenza dalle radici posteriori delle paia spinali che danno fibre all'apparato respiratorio), è abolita invece la capacità nei centri respiratorî di modificare le condizioni del tono in via riflessa.

Fisiologia. — *Esiste un rapporto fra la reazione vera e la reazione potenziale del sangue alla pressione normale e nell'aria rarefatta?* [1]. Nota del dott. ALBERTO AGGAZZOTTI, presentata dal Socio A. MOSSO.

II.

In una Nota [2] precedente abbiamo studiato l'alcalinità vera e l'alcalinità potenziale del sangue alla pressione normale e nell'aria rarefatta, dai risultati ottenuti abbiamo concluso che sia l'una che l'altra diminuiscono durante la rarefazione.

Nella presente Nota mi sono proposto di esaminare se le modificazioni che avvengono nell'alcalinità vera corrispondono a quelle che si osservano nell'alcalinità potenziale. I valori dell' alcalescenza vera che abbiamo trovati col metodo elettrometrico, sono espressi in C_H, mentre i valori dell'alcalescenza potenziale, determinati col metodo titolimetrico, sono espressi in mm.gr. di Na OH, per poterli confrontare ho dovuto calcolare per gli uni e per gli altri i corrispondenti valori in C_{OH}.

I valori in C_{OH} che corrispondono ai valori in C_H si trovano coll'equazione

$$C_H \cdot C_{OH} = (0{,}8)^2 \times 10^{-14}$$

I valori in C_{OH} che corrispondono ai valori espressi in mm.gr. di Na OH si ricavano dall'equazione

$$C_{OH} = \frac{a}{40}$$

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisiologia di Torino, diretto dal prof. A. Mosso.
[2] Questi Rendiconti, pag. 474.

in cui a è l'alcalinità del sangue espressa in gr. e 40 il peso molecolare dell'idrato sodico.

I valori calcolati colla prima formola (tabella I), ci indicano la concentrazione degli OH ioni dissociati; quelli che si trovano colla seconda formola (tabella II), ci indicano la concentrazione degli OH ioni dissociati e non dissociati.

I Tabella.

Alcalescenza espressa in concentrazione di $OH^{-} . 10^{-7}$ dissociati.

Numero dell'esperienza	Pressione normale prima della rarefazione	Aria rarefatta 451-437 mm. Hg.	Aria rarefatta 191-222 mm. Hg.		Pressione normale 1-2 ore dopo la rarefazione
			respirando aria pura	respirando la miscela	
1ª	$1,317 . 10^{-7}$	$1,292 . 10^{-7}$	$1,251 . 10^{-7}$	—	—
2ª	0,868 »	1,033 »	0,782 »	—	$0,720 . 10^{-7}$
3ª	2,785 »	—	1.760 »	—	1,631 »
4ª	0,960 »	—	1,060 »	—	—
5ª	0.898 »	0,804 »	0,651 »	—	0,809 »
6ª	1,335 »	—	1,122 »	$1,303 . 10^{-7}$	0,965 »
7ª	1,944 »	—	1,459 »	1,606 »	0.850 »
8ª	2,598 »	—	1,669 »	3,238 »	2,548 »

II Tabella.

Alcalescenza espressa in concentrazione $OH^{-} . 10^{-2}$ dissociati e non dissociati.

Numero dell'esperienza	Pressione normale prima della rarefazione	Aria rarefatta 451-437 mm.	Aria rarefatta 191-222 mm.		Pressione normale 1-2 ore dopo la rarefazione
			respirando aria pura	respirando la miscela	
1ª	$6,025 . 10^{-2}$	$5,425 . 10^{-2}$	$5,275 . 10^{-2}$	—	—
2ª	8,500 »	8,250 »	7,000 »	—	$7,875 . 10^{-2}$
3ª	8,750 »	—	6,750 »	—	6,225 »
4ª	5,825 »	—	5,400 »	—	—
5ª	8,775 »	7,125 »	6,675 »	—	7,875 »
6ª	7,075 »	—	5,675 »	$6,025 . 10^{-2}$	6,200 »
7ª	7,825 »	—	6,725 »	7,475 »	7,025 »
8ª	6,350 »	—	5,275 »	7,075 »	6,500 »

Ora il rapporto x che esiste fra C_{OH} ioni dissociati e C_{OH} dissociati e non dissociati, ci è espresso da quest'altra equazione

$$x = \frac{100\,m}{m + n}$$

in cui m è il valore della concentrazione degli OH ioni dissociati (tab. I), $m + n$ il valore della concentrazioοe degli OH ioni dissociati e non dissociati (tabella II). I valori di x sono riportati nella tabella III.

III TABELLA.

Rapporto centesimale fra la concentrazione degli OH ioni dissociati (tab. I) e la concentrazione degli OH ioni dissociati e non dissociati (tab. II).

Numero dell'esperienza	Pressione normale prima della rarefazione	Aria rarefatta 451-437 mm.	Aria rarefatta 191-222 mm.		Pressione normale 1-2 ore dopo la rarefazione
			respirando aria pura	respirando la miscela	
1ª	21858 . 10^{-4}	23816 . 10^{-4}	23715 . 10^{-4}	—	—
2ª	10216 »	12521 »	11180 »	—	09155 . 10^{-4}
3ª	31828 »	»	26074 »	—	26201 »
4ª	16484 »	»	19630 »	—	—
5ª	10241 »	11284 »	09757 »	—	10273 »
6ª	18869 »	—	19771 »	21626 . 10^{-4}	15565 »
7ª	24844 »	—	21695 »	21485 »	12100 »
8ª	40913 »	—	31640 »	45767 »	39200 »

Evidentemente se per effetto della rarefazione dell'aria la concentrazione degli OH ioni dissociati diminuisce nella stessa proporzione della concentrazione degli OH ioni dissociati e non dissociati, il rapporto centesimale deve rimanere costante: al contrario se la concentrazione degli OH ioni dissociati diminuisce in proporzione meno della concentrazione complessiva degli OH ioni dissociati e non dissociati, il rapporto centesimale deve aumentare.

Nella tabella III noi vediamo che passando dalla pressione normale all'aria rarefatta, con una pressione di 450-437 mm. di Hg, il rapporto centesimale aumenta costantemente, benchè in modo leggero; la diminuzione dell'alcalinità determinata, col metodo titolimetrico, è perciò maggiore di quella determinata col metodo elettrometrico.

Passando dalla pressione normale nell'aria molto rarefatta, con una pressione di soli 122-191 mm. di Hg., il rapporto talora aumenta [esper. 1ª, 2ª 4ª, 6ª], talora diminuisce [esper. 3ª, 5ª, 7ª, 8ª]. Queste oscillazioni molto probabilmente sono dovute ad errori dei due metodi titolimetrico e elettrometrico, e noi possiamo ritenere che in complesso *durante la forte rarefazione dell'aria, il rapporto fra la concentrazione degli* OH *ioni dissociati del sangue e la concentrazione degli* OH *ioni dissociati e non dissociati rimane quasi costante.* In altre parole si può dire che, *le stesse modificazioni che si osservano nell'alcalinità vera, si hanno anche nell'alcalinità potenziale.*

Come conclusione più generale dai risultati delle nostre esperienze si può dire che *il metodo titolimetrico se non può servire nelle determinazioni della reazione vera di un liquido, può indicarci abbastanza bene le modificazioni che avvengono nella reazione di questo liquido.*

V. C.

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª Transunti.
2ª Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — Transunti. Vol. I-VIII. (1876-84).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — Rendiconti Vol. I-VII. (1884-91).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — Rendiconti *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XV. (1892-1906). Fasc. 8°. 2° sem.
Rendiconti *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIV. (1892-1906). Fasc. 3°-4°.
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VI. Fasc. 1°-8°.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII. Fasc. 1°.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE
AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. 10; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

Ermanno Loescher & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze.*
Ulrico Hoepli. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 21 ottobre 1906.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Pubblicazione bimensile. *Roma 4 novembre 1906.* N. 9.

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 4 novembre 1906.

Volume XV.° — Fascicolo 9°

2° Semestre.

ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 8 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei: qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell' art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all' autore. - *d*) Colla semplice proposta dell' invio della Memoria agli Archivi dell' Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall' art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica nell' ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messa a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 4 novembre 1906.

P. Blaserna, Presidente.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *Sesta nitrobijodobenzina. — La sesta nitrotribromobenzina ed alcuni suoi derivati.* Note del Socio G. Körner e del dott. Contardi.

Queste Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Azioni chimiche della luce.* Nota IX del Socio G. Ciamician e di P. Silber.

Colla presente ricerca noi ci eravamo proposti di studiare quale fosse l'effetto della luce sulle aldeidi e sui chetoni in presenza di acido cianidrico, se cioè la reazione fra queste sostanze andasse oltre alla formazione delle cianidrine e dei derivati immediati di queste ultime. Contro ogni nostra aspettativa le aldeidi si mostrarono assai indifferenti; la cianidrina dell'aldeide acetica resta inalterata alla luce anche in presenza di acido formico ed acetico.

Assai diverso invece è il contegno dell'acetone; in questo caso la luce determina un assai complicato processo, il di cui studio esauriente presenta difficoltà, che non siamo riusciti a superare del tutto.

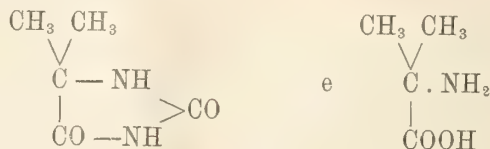
Acetone ed acido cianidrico.

Le sostanze che si formano per azione della luce sul miscuglio di acetone ed acido cianidrico diluito sono le seguenti. In quantità meno rile-

vante: l'*acido α-ossisobutirrico (acetonico)* e la sua *amide*

$$\begin{array}{c} CH_3\ CH_3 \\ \vee \\ C.OH \\ | \\ COOH \end{array} \quad e \quad \begin{array}{c} CH_3\ CH_3 \\ \vee \\ C.OH \\ | \\ CONH_2 \end{array}$$

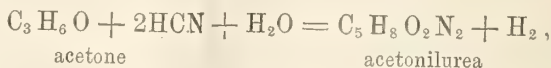
in quantità prevalenti l'*acetonilurea* di Urech ed il corrispondente *acido α-aminoisobutirrico*,

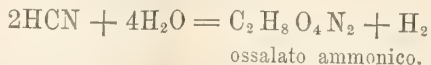
$$\begin{array}{l} CH_3\ CH_3 \\ \ \ \vee \\ \ \ C - NH \\ \ \ | \qquad\quad >CO \\ \ \ CO - NH \end{array} \quad e \quad \begin{array}{c} CH_3\ CH_3 \\ \vee \\ C.NH_2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

e poi, ma poco abbondantemente, *ossalato ammonico*. Oltre a questi corpi cristallini e ben definiti, si producono in notevoli quantità delle materie amorfe gommose, che non siamo riusciti a decifrare.

La formazione dell'amide e dell'acido ossisobutirrico si intende senza altro, questi corpi sono i successivi prodotti di idrolisi dell'acetoncianidrina; meno facile a comprendersi è invece la sintesi dell'acetonilurea o meglio dimetilidantoina. Questo composto è stato ottenuto per la prima volta dallo Urech [1], che lo ebbe facendo agire sull'acetone cianuro potassico contenente del cianato, in presenza di acido cloridrico; è da notarsi che col cianuro puro non si forma che l'acido acetonico e la diacetoncianidrina. Lo stesso autore lo ebbe poi ancora per azione del cianato potassico sull'acido α-aminoisobutirrico. La sintesi dell'acetonilurea dall'acetone per azione simultanea degli acidi cianidrico e cianico si comprende facilmente coll'equazione di Urech:

$$C_3H_6O + HCN + HCNO = C_5H_8O_2N_2 .$$

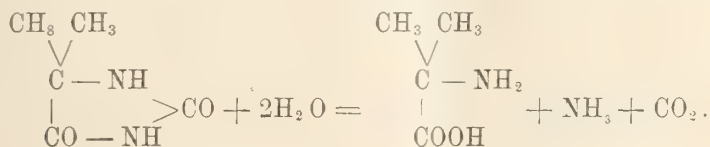
Per intendere la formazione di questo composto nel nostro caso, cioè dall'acetone e dal solo acido cianidrico, bisogna invece ammettere che la luce determini un processo di ossidazione o meglio di disidrogenazione, che sarebbe rappresentabile con lo schema:

$$\underset{\text{acetone}}{C_3H_6O} + 2HCN + H_2O = \underset{\text{acetonilurea}}{C_5H_8O_2N_2} + H_2 ,$$

ed un simile processo di disidrogenazione si deve invocare pure per poter spiegare la sintesi dell'ossalato ammonico:

$$2HCN + 4H_2O = \underset{\text{ossalato ammonico.}}{C_2H_8O_4N_2} + H_2$$

[1] Liebigs Annalen der Chemie, vol. 164, pag. 255 (1872).

Che la luce determini simili disidrogenazioni non è senza esempio, ma quasi sempre riesce difficile rendersi ragione del modo in cui l'idrogeno (che naturalmente non si libera) viene impiegato ed assorbito dall'insieme del processo. In questo caso potrebbe ammettersi che l'idrogeno venga tolto dall'acetone e noi non possiamo certamente escludere che fra i prodotti della reazione non sieno stati presenti l'alcool isopropilico o il pinacone.

Spiegata o per dir meglio resa meno oscura la formazione dell'acetonilurea, apparisce assai probabile, che quella dell'acido aminoisobutirrico sia dovuta all'idrolisi della prima:

$$\begin{array}{l} CH_3\ CH_3 \\ \quad \vee \\ \quad C - NH \\ \quad | \qquad\quad > CO \\ \quad CO - NH \end{array} + 2H_2O = \begin{array}{l} CH_3\ CH_3 \\ \quad \vee \\ \quad C - NH_2 \\ \quad | \\ \quad COOH \end{array} + NH_3 + CO_2 .$$

Comunque siano da interpretarsi questi processi, apparisce senza dubbio interessante il fatto, che, per azione della luce, l'acetone con l'acido cianidrico in soluzione diluita diano origine ad un acido amidato; si sarebbe tentati a pensare che a simili processi potessero essere dovute le sintesi degli acidi amidati nelle piante, perchè sovente in esse si riscontra la presenza d'acido cianidrico anche libero. Giova però riflettere, per non lasciarsi sedurre da questo concetto, che le aldeidi ordinarie, le quali sono sostanze ben più importanti dell'acetone per la vita vegetale, si mostrano, come s'è detto, alla luce indifferenti per l'acido cianidrico. Non è però da escludersi che in alcuni casi la reazione fotochimica di cui si tratta possa avere qualche interesse per la fisiologia vegetale, e noi intendiamo estendere questi studî ad altre aldeidi come sarebbero quelle della serie del gliossal. Nel nostro caso attuale crediamo che la ragione del fenomeno sia da ricercarsi nella, certamente non spiegabile, tendenza dell'acetone a dare il composto ureico; la luce col favorire l'eliminazione dell'idrogeno rende possibile la sintesi anche col solo acido cianidrico.

Oltre ai composti cristallini ora indicati, si formano, come s'è detto, in quantità prevalenti sostanze gommose molto solubili nell'acqua, anzi addirittura deliquescenti, che per alcune loro proprietà chimiche e fisiche ricordano molto i peptoni naturali. Non vogliamo nascondere che da principio questi corpi hanno attirato in alto grado la nostra attenzione, ma infine abbiamo dovuto convincerci che essi non presentavano quell'importanza che sembravano meritare.

Che i prodotti ora menzionati siano dovuti all'insolazione, lo provano le esperienze fatte all'oscuro. Conservando al buio per molti mesi una soluzione acquosa di acetone ed acido cianidrico, non si forma che l'acetoncianidrina. Inoltre è da notarsi che la presenza anche di piccole quantità di acidi minerali impedisce l'azione della luce sull'acetone e l'acido cianidrico.

Le nostre esperienze vennero eseguite esponendo al sole durante i mesi estivo-autunnali in più riprese complessivamente circa 500 gr. di acetone sciolto in 7 $^1/_2$ litri d'acido cianidrico dal 3 al 4 $^0/_0$. Per effetto dell'insolazione il liquido si colora intensamente in bruno, fino ad assumere un colore quasi nero con deposito di materia carboniosa. Svaporandolo direttamente, si ottiene un abbondante residuo nero pecioso, semisolido.

Non daremo ora una particolareggiata descrizione della via seguita nell'analisi minuziosa e difficile del prodotto ottenuto; questa resta riserbata ad una estesa Memoria da pubblicarsi in altra parte; qui ci limiteremo a dare un assai breve cenno delle nostre esperienze.

Per l'elaborazione, il liquido originale venne anzitutto decolorato con nero animale agitandolo prolungatamente in apposito apparecchio. Fatto questo, per concentrazione nel vuoto, si ottiene un residuo sciropposo pure colorato, che per raffreddamento si rapprende in una massa gelatinosa. Nelle operazioni ben riuscite da ad es. 175 gr. di acetone se ne ebbero 135 di questo prodotto greggio.

Il primo trattamento conviene farlo con acido metilico; così si elimina in buona parte l'*ossalato ammonico*, che resta indisciolto.

La parte solubile portata a secco venne poi in soluzione acquosa agitata mediante un agitatore meccanico circa 20 volte con etere acetico.

Nell'estratto etereo passano in questo modo segnatamente due sostanze, l'*acetonilurea* e l'*amide α-ossisobutirrica*, che vennero separate da principio per cristallizzazione dall'acqua. La prima, purificata in fine dall'etere acetico, si presentò in grossi prismi fusibili a 174°, corrispondente in tutto alla descrizione che ne danno gli autori [1].

La seconda, la si ebbe dalle acque madri. Queste danno un residuo sciropposo, ma per conveniente trattamento con etere si ebbero da questo dei cristalli fusibili a 96° della composizione dell'amide suddetta. Questa sostanza fu a suo tempo descritta dal Pinner [2] che ne dette il punto di fusione a 98°. Per togliere ogni dubbio sulla sua identità, l'abbiamo saponificata con barite ed abbiamo così potuto trasformarla realmente nell'acido α-ossisobutirrico. Lo sciroppo anzidetto, dopo la estrazione dell'amide di Pinner, ci dette parecchio da fare, ma con un paziente esame, per successivo trattamento con diversi solventi, potemmo infine convincerci che esso era formato in prevalenza dalle due sostanze menzionate. Vogliamo qui ancora accennare che l'amide α-ossisobutirrica dà una intensa colorazione rosso-violetta colla potassa e solfato rameico (reazione del biureto) ciò che finora per le α-ossiamidi, crediamo non sia stato notato.

Il liquido acquoso, dopo essere stato esaurito con etere acetico, concentrato nel vuoto e portato a secco, dà una massa gelatinosa, deliquescente.

(1) Vedi Beilstein, 2ª. ediz., I, pag. 1312.

(2) A. Pinner, *Die Imidoaether*, Berlin, 1892, pag. 37.

Scaldata su lamina di platino dà l'odore di corna bruciate e lascia un abbondante residuo carbonioso; la sua soluzione acquosa dà inoltre un'assai intensa reazione biuretica. Trattandola a caldo con alcool assoluto si potè separare una parte insolubile da principio amorfa. Questa conteneva oltre ad ossalato ammonico ed acetonilurea, l'*acido α-aminoisobutirrico*. La separazione di questi corpi presentò qualche difficoltà, che potè essere superata alternando opportunamente, quali solventi, l'alcool e l'acqua. Il detto acido si ebbe da quest'ultima in tavolette esagonali, che sublimano completamente senza fondere; ha un sapore intensamente dolce. Le sue proprietà corrispondevano perfettamente con quelle indicate dagli autori che ebbero a descriverlo (¹).

La soluzione alcoolica, da cui vennero separate le sostanze ora indicate, dà per trattamento con etere un abbondante precipitato caseoso, che venne filtrato, spremuto fra carta e seccato nel vuoto. Fu questa sostanza che destò il nostro interesse credendo potesse essere un prodotto complesso di condensazione dell'acido aminoisobutirrico. Essa è oltremodo deliquescente, dà la reazione del biureto e si scinde per idrolisi nel detto aminoacido.

Non descriveremo qui tutti i tentativi che abbiamo fatto per portarla ad uno stato di sufficiente purezza. Diremo soltanto che dopo avere eliminato l'acido aminoisobutirrico, che ancora conteneva mescolato, abbiamo tentato di ottenere un derivato benzoilico col metodo del Fischer (²), ma senza effetto. Va notato che l'acido amidato suddetto dà invece facilmente un derivato benzoilico, che fonde circa a 203°, ma che per ora non abbiamo ulteriormente studiato. Per ultimo l'abbiamo trasformata nel sale rameico, trattandola in soluzione acquosa con l'idrato di rame, preparato dal solfato con idrato baritico col metodo del Heintz (³). Questo modo di preparare i sali di rame degli aminoacidi e dei loro derivati è molto conveniente ed in altra occasione ci ha dato dei risultati assai soddisfacenti. Qui abbiamo ottenuto un liquido verde, che portato a secco ci dette un residuo vischioso dello stesso colore; trattato con alcool se ne scioglie la parte maggiore, la quale, liberata dal rame, si presentò sempre in forma sciropposa.

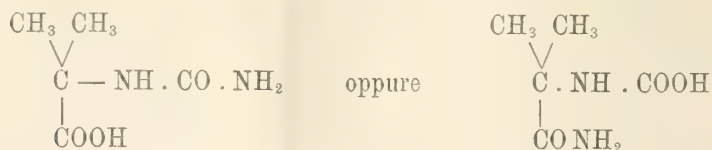
Questo sciroppo venne nuovamente precipitato con etere dalla sua soluzione alcoolica, ma anche così purificato dette in soluzione acquosa col metodo crioscopico un peso molecolare quasi uguale a quello dell'acido aminoisobutirrico. Non si tratta qnindi di un prodotto di condensazione, è invece probabile che esso contenga qualche derivato di quest'acido, che non siamo riusciti ad ottenere allo stato puro.

(¹) Vedi Beilstein, I vol., pag. 1198; Supplementband I, 660.

(²) *Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine*, Berlin, 1906, pag. 166.

(³) L. Annalen de Chemie, 198, 49.

Non è improbabile si tratti di un prodotto di parziale idrolisi dell'acetonilurea come sarebbero i seguenti:

$$\begin{array}{l} CH_3\ CH_3 \\ \quad \vee \\ \quad C - NH \, . \, CO \, . \, NH_2 \\ \quad | \\ \quad COOH \end{array} \qquad \text{oppure} \qquad \begin{array}{l} CH_3\ CH_3 \\ \quad \vee \\ \quad C \, . \, NH \, . \, COOH \\ \quad | \\ \quad CO\,NH_2 \end{array}$$

dei quali il primo soltanto è noto ed è stato ottenuto dall'Urech (¹).

Infine diremo che nel liquido alcoolico etereo, da cui venne separato per la prima volta il precipitato caseoso, di cui ora ci siamo occupati, è contenuto l'*acido α-ossisobutirrico*. Il residuo che rimane per svaporamento del solvente, è intensamente acido; venne liberato per trattamento con carbonato sodico ed etere da un po' d'amide che l'accompagnava, quindi purificato dall'etere petrolico ed infine per sublimazione. Il prodotto fondeva a 79° ed aveva tutte le proprietà volute dagli autori (²).

Vogliamo anche questa volta ricordare con gratitudine l'aiuto che il dott. Egisto Parisani ebbe a prestarci durante questa assai difficile ricerca.

Geodesia. — *Confronto fra il valore assoluto della gravità determinato a Roma e quello recentemente determinato a Potsdam.* Nota del Corrispondente V. Reina.

Fin dal 1894 l'Istituto Geodetico Prussiano a Potsdam, per iniziativa del suo direttore prof. Helmert, aveva incominciata una lunga e paziente serie di ricerche, per determinare il valore assoluto della gravità. Affidata la esecuzione di tali ricerche alla valentia sperimentale dei prof. F. Kühnen e Ph. Furtwängler, questi le condussero felicemente a termine, e ne fecero oggetto di una recente voluminosa pubblicazione (³).

Per studiare le differenze sistematiche inerenti ai singoli apparati ed aumentare la precisione dei risultati, insieme ai pendoli a reversione dell'Istituto, vennero usati anche gli apparati pendolari dell'Istituto Geografico Militare di Vienna e dell'Osservatorio astronomico di Padova. Vennero usate tutte le precauzioni insegnate dalla pratica sperimentale sia nel compiere le misure fondamentali (durata d'oscillazione e distanza dei coltelli) come nel determinare le riduzioni dovute alle numerose influenze perturbatrici (in-

(¹) Beilstein, I, 1311.

(²) Ibid. I vol., pag. 563.

(³) *Bestimmung der absoluten Grösse der Schwerkraft zu Potsdam mit Reversionspendeln* von. Prof. D.r F. Kühnen und Prof. D.r Ph. Furtwängler. Veröff. d. k. Preuss. Geod. Institutes Neue Folge, n. 27.

fluenza delle ampiezze finite, della temperatura, del mezzo ambiente, dei coltelli, della elasticità dei pendoli, della elasticità del supporto, ecc.). Di più le esperienze furono ordinate in modo da conseguire la miglior possibile eliminazione delle eventuali residue cause di errore.

Per la accelerazione della gravità a Potsdam si ottenne così il valore finale

$$g_{\text{Potsdam}} = 981.274 \pm 0.003 \text{ cm.}$$

A Roma il valore assoluto della gravità venne determinato dai professori Pisati e Pucci. Essi fecero uso di pendoli filari, applicando il metodo di Bessel, al quale portarono notevoli perfezionamenti. Una prima relazione sulle loro ricerche, accompagnata dai risultati di alcune esperienze preliminari, venne inserita nel 1883 nelle Memorie di questa Accademia. Le esperienze furono poi proseguite dal 1883 al 1887, e dopo la morte immatura dei due Autori, riunite e discusse in una relazione da me presentata all'Accademia nel 1892, ed inserita nel volume del 1894.

Il valore definitivo della accelerazione di gravità ottenuto per Roma (S. Pietro in Vincoli) fu:

$$g_{\text{Roma}} = 980.343 \pm 0.007 \text{ cm.}$$

Le determinazioni relative di gravità rendono ora possibile il confronto di questo valore con quello di Postdam. Primo il prof. Lorenzoni a mezzo di un apparato pendolare di Sterneck determinò la differenza di gravità fra Padova e Roma trovando [1]:

$$g_{\text{Padova}} - g_{\text{Roma}} = + 0.308 \text{ cm.}$$

La medesima differenza venne poi determinata dal luogotenente Edler von Triulzi, nella occasione di una campagna gravimetrica compiuta in Italia, per conto della marina di guerra austro-ungarica. Egli ottenne [2]:

$$+ 0.324 \text{ cm.}$$

Una terza determinazione venne compiuta nel 1897 per opera dell'Istituto geografico militare (prof. Guarducci, maggiore Baglione e prof. Andreini), col risultato [3]:

$$+ 0.315 \text{ cm.}$$

La media di questi tre valori dà:

$$g_{\text{Padova}} - g_{\text{Roma}} = + 0.316 \text{ cm.}$$

(1) Lorenzoni, *Determinazione relativa della gravità terrestre*, ecc.. Atti del R. Istit. Veneto, tomo V, serie VII, pag. 291.

(2) *Relative Schwerebestimmungen*, etc., herausgegeben vom K. u. K, Reichs-Kriegs-Ministerium, Marine-Section, Wien 1895, S. 385-86.

(3) Helmert, *Berichte über die relativen Messungen der Schwerkraft mit Pendelapparaten*. Leyde, 1901, S. 159.

La differenza di gravità fra Potsdam e Padova venne determinata, pure indipendentemente da v. Sterneck e da Haid, ottenendosi in media:

$$g_{\text{Potsdam}} - g_{\text{Padova}} = +0.620 \text{ cm.}$$

Aggiungendo queste due riduzioni al precedente valore $g = 980.343$ cm., si trova per la gravità di Roma ridotta a Potsdam il valore:

$$g = 981.279 \text{ cm.}$$

Entro i limiti dell'errore medio, questo valore è in pieno accordo con quello determinato a Potsdam, che è da considerarsi come l'ultima parola della scienza nel campo di queste difficili ricerche.

Chimica. — *Sulla presenza dell'uranio in alcune roccie radioattive.* Nota del Socio R. Nasini.

Geodesia. — *Riassunto dei lavori di collegamento e di verifica del valore della gravità in Palermo.* Nota del Corrispondente A. Venturi.

Chimica. — *Derivati maleinici e fumarici di amminofenoli.* Nota del Corrispondente A. Piutti.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Astronomia. — *Determinazione delle coordinate astronomiche di Tripoli d'Occidente.* Memoria del dott. Emilio Bianchi, con prefazione del Socio E. Millosevich.

Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle Memorie.

Matematica. — *Sull'estensione del metodo d'integrazione di Riemann all'equazioni lineari d'ordine n con due variabili indipendenti.* Nota del dott. P. Burgatti, presentata dal Socio V. Cerruti.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Matematica. — *Le superficie di Serret negli spazi a curvatura costante.* Nota del prof. UMBERTO SBRANA, presentata dal Socio L. BIANCHI.

1. Consideriamo, nello spazio Ω_3 a curvatura costante ed eguale a K_0, quelle superficie immaginarie caratterizzate dalla proprietà di avere un solo sistema di linee di curvatura. Nel caso dello spazio euclideo S_3 queste superficie sono state studiate; esse sono integrali della nota equazione:

$$\text{(I)} \quad 4(rt - s^2)(1 + p^2 + q^2) - [(1 + q^2) r - 2pqs + (1 + p^2) t]^2 = 0,$$

integrata per la prima volta da Monge.

Nel caso di Ω_3 basta fare la nota rappresentazione conforme di Ω_3 stesso su S_3, per caratterizzare le superficie suddette. Poichè alle linee di curvatura di una superficie Σ di Ω_3 corrispondono le linee di curvatura sulla trasformata S di S_3, così se Σ ha un solo sistema di tali linee, altrettanto accade di S. Le superficie a linee di curvatura coincidenti di Ω_3 sono dunque quelle che hanno per immagini superficie della stessa specie di S_3.

Fra queste superficie di Ω_3 è particolarmente interessante il considerare quelle che sono a curvatura relativa costante, eguale a k_0. Esse sono manifestamente le analoghe di quelle dell' S_3 trovate da Serret, e le chiameremo perciò le superficie di Serret degli spazi a curvatura costante.

Scegliamo ora per rappresentazione conforme di Ω_3 su S_3 quella che fa corrispondere ad un punto P di Ω_3, avente le coordinate di Weierstrass x_0, x_1, x_2, x_3, quel punto P′ di S_3 le cui coordinate x, y, z sono quelle di Riemann del primo. Sussistono allora le formole [1]:

$$(a) \quad \begin{cases} x = \dfrac{1}{2} \dfrac{x_1}{x_0 \pm 1}, \quad y = \dfrac{1}{2} \dfrac{x_2}{x_0 \pm 1}, \quad z = \dfrac{1}{2} \dfrac{x_3}{x_0 \pm 1}, \\[2ex] x_0 = \dfrac{\frac{1}{4} \mp \sum x^2}{\pm \frac{1}{4} + \sum x^2}, \quad x_1 = \dfrac{x}{\sum x^2 \pm \frac{1}{4}}, \\[2ex] x_2 = \dfrac{y}{\sum x^2 \pm \frac{1}{4}}, \quad x_3 = \dfrac{z}{\sum x^2 \pm \frac{1}{4}} \end{cases}$$

nelle quali è $\Sigma x^2 = x^2 + y^2 + z^2$, e si devono prendere i segni superiori,

[1] Bianchi, *Lezioni di Geometria differenziale*, Vol. I, pag. 443.

o gli inferiori a seconda che Ω_3 è ellittico, od iperbolico, cioè a seconda che $K_0 = \frac{1}{R^2}$, o che $K_0 = -\frac{1}{R^2}$, con R reale.

Con questa rappresentazione, le immagini delle superficie di Serret di Ω_3 sono integrali comuni alla (I) e all'altra [1]:

$$\text{(II)} \quad \begin{aligned} &\lambda^2 \frac{rt - s^2}{(1+p^2+q^2)^2} + \lambda\left(\frac{\partial\lambda}{\partial z} - p\frac{\partial\lambda}{\partial x} - q\frac{\partial\lambda}{\partial y}\right)\frac{(1+q^2)r - 2pqs + (1+p^2)t}{(1+p^2+q^2)^2} + \\ &\qquad + \frac{\left(\frac{\partial\lambda}{\partial z} - p\frac{\partial\lambda}{\partial x} - q\frac{\partial\lambda}{\partial y}\right)^2}{1+p^2+q^2} = k_0, \end{aligned}$$

ove è: $\lambda = \dfrac{\sum x^2 \pm \frac{1}{4}}{R}$, il segno dovendosi scegliere in corrispondenza con quello scelto per le (a).

Ora faremo vedere che si possono esprimere le coordinate x, y, z di un punto di una di queste superficie immagini in funzione nota di due parametri u, v; con ciò otterremo in termini finiti l'integrale generale, con una funzione arbitraria del sistema costituito dalle (I), (II).

2. Diremo *curva minima* di Ω_3 una curva, le coordinate x'_i di un cui punto soddisfino, nel caso di $K_0 = \frac{1}{R^2}$, all'equazione:

$$dx_0'^2 + dx_1'^2 + dx_2'^2 + dx_3'^2 = 0,$$

nel caso di $K_0 = -\frac{1}{R^2}$, all'altra:

$$dx_1'^2 + dx_2'^2 + dx_3'^2 - dx_0'^2 = 0.$$

Vediamo ora come si possa trovare la rappresentazione parametrica di queste curve. Basta perciò osservare che la rappresentazione del § 1 a curve minime di Ω_3 fa corrispondere curve della stessa specie di S_3. Ora la più generale curva minima di S_3, escluse le rette, si ottiene esprimendo con le seguenti le coordinate x, y, z di un suo punto per il parametro u:

$$\text{(1)} \quad x = \frac{1}{2}(1-u^2)\varphi'' + u\varphi' - \varphi \quad , \quad y = \frac{i}{2}(1+u^2)\varphi'' - iu\varphi' + i\varphi$$
$$z = u\varphi'' - \varphi',$$

essendo $\varphi = \varphi(u)$ una funzione arbitraria di u. Avremo dunque che la più generale curva minima di Ω_3, escluse sempre le rette [2], si otterrà ponendo

[1] Bianchi, *Lezioni di geometria differenziale*, Vol. 1°, pag. 515.

[2] Per retta minima di Ω_3 deve intendersi una curva minima, piana. È facile vedere, per mezzo della (a), che queste rette sono tutte e sole quelle che hanno per immagini nell' S_3 rette minime.

per x, y, z nelle seconde delle (a) i valori (1), con che troveremo:

$$
(2) \quad
\begin{aligned}
x'_0 &= \frac{\frac{1}{4} \mp \varphi'^2 \pm 2\varphi\varphi''}{\pm\frac{1}{4} + \varphi'^2 - 2\varphi\varphi''}\,, &
x'_1 &= \frac{\frac{1}{2}(1-u^2)\varphi'' + u\varphi' - \varphi}{\pm\frac{1}{4} + \varphi'^2 - 2\varphi\varphi''}\,, \\
x'_2 &= \frac{\frac{i}{2}(1+u^2)\varphi'' - iu\varphi' + i\varphi}{\pm\frac{1}{4} + \varphi'^2 - 2\varphi\varphi''}\,, &
x'_3 &= \frac{u\varphi'' - \varphi'}{\pm\frac{1}{4} + \varphi'^2 - 2\varphi\varphi''}\,,
\end{aligned}
$$

il segno superiore avendosi per $K_0 = \frac{1}{R^2}$, l'inferiore per $K_0 = -\frac{1}{R^2}$.

3. Dimostreremo ora, nel caso dello spazio ellittico, che l'inviluppo di una semplice infinità di sfere di raggio ridotto, costante ed eguale ad $R \operatorname{tang} \frac{w}{R}$, i cui centri sieno i punti di una curva minima C, che non sia una retta, è costituito di due falde Σ, Σ_1 che sono due superficie di Serret la cui curvatura relativa k_0 è uguale ad $\frac{1}{R^2 \operatorname{tang}^2 \frac{w}{R}}$.

Sieno infatti x'_i le coordinate di un punto M di C, funzioni del parametro u. Le coordinate x_i dei punti della sfera di raggio ridotto $R \operatorname{tang} \frac{w}{R}$, avente il centro in M, soddisferanno all'equazione:

$$
(3) \qquad x_0 x'_0 + x_1 x'_1 + x_2 x'_2 + x_3 x'_3 = \cos \frac{w}{R}\,.
$$

Per avere l'inviluppo di questa semplice infinità di sfere, dovremo associare alla (3) l'altra:

$$
(3)^* \qquad \sum_i x_i \frac{dx'_i}{du} = 0
$$

che si ottiene dalla (3) derivandola rispetto ad u. È facile vedere che si soddisfa alle (3), (3)* prendendo [1]:

$$
(4) \qquad x_i = x'_i \cos \frac{w}{R} + \left(\frac{\frac{d^2 x'_i}{du^2}}{\Omega} + v \frac{dx'_i}{du} \right) \operatorname{sen} \frac{w}{R}\,,
$$

[1] Affinchè le (4) abbiano un significato è necessario che sia $\Omega \neq 0$. Non può però essere $\Omega = 0$, poichè in tale ipotesi, siccome in fine del § 3 si trova che il quadrato del wronskiano delle x'_i ($i = 0, 1, 2, 3$) è eguale a $-\Omega^6$, così si avrebbe che questo determinante sarebbe nullo, che quindi fra le x'_i sussisterebbe una relazione lineare, omogenea, ossia che C sarebbe una retta, ciò che si è escluso.

avendo indicato con v un nuovo parametro, ed essendo:

$$\Omega = \pm \sqrt{\sum \left(\frac{d^2 x'_i}{du^2}\right)^2}.$$

Corrispondentemente alle due determinazioni di segno per Ω si hanno le due falde Σ, Σ_1 dell' inviluppo.

Ora non rimangono che da calcolare i coefficienti delle due forme fondamentali di Σ e di Σ_1. Dalle (4), tenendo conto delle relazioni:

$$(5) \quad \sum_i \left(\frac{dx'_i}{du}\right)^2 = \sum_i \frac{dx'_i}{du}\frac{d^2x'_i}{du^2} = 0 \;, \quad \sum \frac{d^3x'_i}{du^3}\frac{dx'_i}{du} = -\sum \left(\frac{d^2x'_i}{du^2}\right)^2 = -\Omega^2,$$

si traggono tanto per Σ, quanto per Σ_1, le seguenti:

$$(6) \qquad G = D'' = 0 \quad ; \quad F = -R^2 \Omega \,\text{sen}^2 \frac{w}{R}.$$

Calcolando per mezzo delle (4), e tenendo conto delle (5) e delle (6), D', si trova con semplici riduzioni:

$$D' = \frac{R \,\text{sen}\,\frac{w}{R} \cos \frac{w}{R}}{i\Omega^2} \begin{vmatrix} x'_0 & x'_1 & x'_2 & x'_3 \\ \frac{dx'_0}{du} & \frac{dx'_1}{du} & \frac{dx'_2}{du} & \frac{dx'_3}{du} \\ \frac{d^2x'_0}{du^2} & \frac{d^2x'_1}{du^2} & \frac{d^2x'_2}{du^2} & \frac{d^2x'_3}{du^2} \\ \frac{d^3x'_0}{du^3} & \frac{d^3x'_1}{du^3} & \frac{d^3x'_2}{du^3} & \frac{d^3x'_3}{du^3} \end{vmatrix}.$$

E poichè il quadrato del determinante al secondo membro di quest' ultima si trova essere eguale a $-\Omega^6$, così tenendo presenti le (6), deduciamo subito che:

$$k_0 = \frac{D'^2}{F^2} = \frac{1}{R^2 \,\text{tang}^2 \frac{w}{R}}.$$

Le (6) e quest' ultima provano quanto abbiamo asserito in principio del paragrafo.

4. Anche nel caso dello spazio iperbolico presa una curva minima C, che non sia una retta, essendo x'_i le coordinate di un suo punto funzioni del parametro u, si può considerare l' inviluppo della semplice infinità di sfere aventi i centri nei punti di C, e raggio ridotto costante, eguale ad $R \,\text{tangh} \frac{w}{R}$. Si trova così che le coordinate x_i di un punto di questo invi-

luppo sono espresse in funzione dei due parametri u, v dalle formole [1]:

$$x_i = x'_i \cosh \frac{w}{R} + \left(\frac{\frac{d^2 x'_i}{du^2}}{\Omega} + v \frac{dx'_i}{du} \right) \operatorname{senh} \frac{w}{R}, \tag{7}$$

con

$$\Omega = \pm \sqrt{\sum_i \left(\frac{d^2 x'_i}{du^2} \right)^2 - \left(\frac{d^2 x'_0}{du^2} \right)^2},$$

le quali a seconda che si prende il segno superiore, o l'inferiore per Ω, ci danno i punti di una, o dell'altra delle due falde Σ, Σ_1 da cui l'inviluppo stesso è costituito. Si trova poi che Σ e Σ_1 sono due superficie di Serret aventi la curvatura relativa k_0 eguale a $\frac{1}{R^2 \operatorname{tangh}^2 \frac{w}{R}}$.

Concludendo potremo dire dunque che:

L'integrale generale del sistema costituito dalla (I) *e dalla* (II), *nella quale ultima si prenda* $\lambda = \frac{\sum x^2 + \frac{1}{4}}{R}$ *e* $k_0 = \frac{1}{R^2 \operatorname{tang}^2 \frac{w}{R}}$ *è dato dalle formole*:

$$x = \frac{1}{2} \frac{x_1}{x_0 + 1}, \quad y = \frac{1}{2} \frac{x_2}{x_0 + 1}, \quad z = \frac{1}{2} \frac{x_3}{x_0 + 1},$$

ove per le x_i *si devono mettere i valori che si ottengono dalle* (4), *ponendovi per le* x'_i *le espressioni corrispondenti ai segni superiori nelle* (2). *Nel caso invece in cui nella* (II) *si faccia* $k_0 = \frac{1}{R^2 \operatorname{tangh}^2 \frac{w}{R}}$, $\lambda = \frac{\sum x^2 - \frac{1}{4}}{R}$, *l'integrale generale del sistema stesso è dato dalle seguenti*:

$$x = \frac{1}{2} \frac{x_1}{x_0 - 1}, \quad y = \frac{1}{2} \frac{x_2}{x_0 - 1}, \quad z = \frac{1}{2} \frac{x_3}{x_0 - 1},$$

nelle quali le x_i *hanno i valori che risultano dalle* (7), *quando vi si pongano per le* x'_i *le espressioni che si ottengono dalle* (2), *scegliendo i segni inferiori.*

Sono poi manifestamente in ogni caso integrali del sistema (I), (II) *le sfere.*

[1] Che non possa essere $\Omega = 0$ si dimostra in modo analogo a quello usato nella nota del § 3.

Osserviamo infine che sarebbe facile dimostrare, come è stato fatto per le superficie di Serret dello spazio ordinario [1], che la trasformazione di Bäcklund è applicabile alle superficie di Serret degli spazi a curvatura costante, e conduce a superficie della stessa specie. Si verrebbe a stabilire così un metodo di trasformazione per gli integrali comuni alle (I), (II).

Matematica. — *Ricerche sulla teoria delle funzioni automorfe.* Nota del dott. Eugenio Elia Levi, presentata dal Socio L. Bianchi.

Fisica. — *Ricerche sopra la conducibilità termica a temperature ordinarie e a basse temperature.* Nota del dott. Pietro Macchia, presentata dal Corrispondente A. Battelli.

Cristallografia. — *Osservazioni cristallografiche su alcuni minerali di Brosso e Traversella.* Nota di Luigi Colomba, presentata dal Socio Struever.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sull'acido piombico colloidale* [2]. Nota di I. Bellucci e N. Parravano, presentata dal Socio S. Cannizzaro.

Tra i colloidi inorganici sono discretamente numerosi gli idrati acidi o basici dei vari elementi. Sono noti infatti allo stato colloidale gli idrati di Fe, Al, Cr, Si, Ti, Zr, Sn, Mo, W, quasi tutti preparati per la prima volta dal Graham e taluni riottenuti in seguito da altri, anche con metodi diversi.

Fra gli idrati che derivano dagli elementi del quarto gruppo del sistema periodico esiste, come vedesi, una lacuna nei riguardi del piombo. L'acido piombico PbO^2 aq è infatti finora sconosciuto come colloide; ma per le sue relazioni, specie con gli omologhi silicico e stannico, poteva ben

[1] Vedere la mia Memoria: *Sulle trasformazioni delle superficie a linee di curvatura coincidenti.* Memorie della Società italiana delle Scienze (detta dei XL), serie 3ª, tomo XIV, pag. 11.

[2] Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Roma.

credersi a priori che, trovate le condizioni opportune, anche esso avrebbe assunto lo stato colloidale.

Nel corso di un lavoro già da noi ultimato e pubblicato (1) *Sulla costituzione di alcuni piombati*, avevamo notato che il piombato potassico trattato con acqua si colora in bruno-marrone, mentre il liquido sovrastante assume reazione fortemente alcalina e va anche esso a mano a mano colorandosi in marrone sempre più scuro.

Questi fatti accennavano ad un'idrolisi profonda del piombato, accompagnata dal passaggio in soluzione dell'acido piombico originatosi per scissione idrolitica.

L'esistenza di questo acido in soluzione doveva molto probabilmente essere connessa ad un fenomeno colloidale; ed infatti, utilizzando la suddetta scissione idrolitica, abbiamo potuto vedere realizzate le nostre speranze ed ottenere l'acido piombico allo stato colloidale.

Noi abbiamo comunicato a suo tempo alcune brevi notizie intorno a questo nuovo colloide (2), il cui esame ci avrebbe allora portato fuori del nostro indirizzo di studî; avendone in seguito precisato meglio le condizioni di preparazione ed avendo compiuto sopra di esso delle ricerche di indole speciale, crediamo ora opportuno riassumere in questa Nota i risultati a cui siamo giunti, anche perchè essi, posti in raffronto con i fenomeni offerti dalle altre soluzioni colloidali, non ci sembrano in alcuni punti privi di interesse.

Gli acidi silicico e stannico, che fra i varî idrati su menzionati finora noti allo stato colloidale hanno la più stretta attinenza con l'acido piombico, sono stati preparati finora secondo i seguenti metodi:

1. Per scissione del sale sodico a mezzo di un acido (Graham) (3), ovvero per scomposizione diretta dei relativi tetracloruri.

2. Per saponificazione di qualche etere organico (Grimaux) (4).

3. Per peptizzazione dell'acido amorfo, precipitato di fresco e ben lavato, a mezzo di piccole quantità di acido o di base (Zsigmondy) (5).

Nessuno di questi modi di formazione trova applicazione nel caso dell'acido piombico, il quale è stato invece ottenuto da noi per semplice scissione idrolitica del piombato potassico.

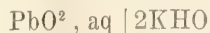
Questo sale, preparato per la prima volta da Fremy (6) fin dal 1844, fondendo il biossido di piombo con eccesso di potassa, può agevolmente ot-

(1) Zeitschr. f. Anorg Chem., *50*, 107 (1906).
(2) Rendic. Società Chimica Roma, anno 2°, pag. 177 (1904).
(3) Ann. *121*, 36 (1861).
(4) Compt. Rend. *98*, 1434 (1884).
(5) Lieb. Annalen, *301*, 361 (1898).
(6) Ann. de chim. et phys. [3] *12*, 488 (1844).

tenersi seguendo le norme e le cautele da noi indicate in uno studio compiuto su alcuni piombati (loc. cit.). Il piombato potassico $[Pb(OH)^6]K^2$ si ottiene in tal modo allo stato di minuti cristallini, bianchi lucenti, i quali, separati dalle acque madri fortemente alcaline e spremuti alla pompa, possono essere ancor meglio privati dell'alcali aderente comprimendoli ripetutamente tra carta da filtro fino a che hanno assunto un aspetto secco. Il piombato potassico risente l'influenza dell'anidride carbonica e si altera perciò all'aria, assumendo un colorito bruno-marrone sempre più intenso a causa della separazione dell'ac. piombico. Va perciò conservato nel vuoto su potassa, ma è preferibile mantenerlo nel cristallizzatore ove si è prodotto, protetto dallo strato di acque madri fortemente alcaline, e toglierlo al momento in cui si vuole impiegare.

Trattando a temperatura ordinaria con acqua distillata una certa quantità di piombato potassico, raccolto e seccato nel modo ora detto, si nota anzitutto che i cristallini del sale assumono subito un colorito rosso-marrone, nel mentre l'acqua stessa si colora a sua volta in una tinta marrone che va facendosi sempre più intensa. Compiendo quest'operazione entro una boccia di vetro a tappo smerigliato ed agitando, il piombato scompare ben presto totalmente e si ha un liquido colorito in bruno-marrone intenso, perfettamente identico ad una soluzione colloidale di idrato ferrico preparata col metodo di Péan de Saint-Gilles. È necessario che i cristalli di piombato che si adoperano per questo scopo sieno stati il più possibilmente privati dell'alcali aderente, altrimenti questo può funzionare da coagulante sul colloide che si forma, ed invece di ottenere un idrosolo non si ha che acido piombico precipitato allo stato fioccoso. Si giunge ad ottenere in tal modo una soluzione di acido piombico, pronta per la dialisi, generalmente limpida, ma che in caso contrario può essere benissimo filtrata. Essa naturalmente presenta una forte reazione alcalina a causa della potassa liberatasi nella idrolisi del piombato.

Lo stato colloidale in cui l'acido piombico già trovasi in tale soluzione può rendersi subito manifestamente noto con la precipitazione di esso prodotta da un qualsiasi elettrolito, ma viene ancor meglio dimostrato dalle seguenti determinazioni crioscopiche da noi eseguite sulle soluzioni acquose del piombato. Come ora si vedrà, il piombato potassico trovasi in queste in uno stato di completa scissione idrolitica:

$$PbO^2 , aq \mid 2KHO$$

epperciò, se l'acido piombico esiste già effettivamente allo stato colloidale, gli abbassamenti del punto di congelamento devono essere provocati soltanto dall'idrato di potassio. I risultati qui sotto riassunti dimostrano infatti che le depressioni osservate corrispondono esattamente agli abbassamenti che si avrebbero in una soluzione di sola potassa di concentrazione corri-

spondente a quella che si calcola ammettendo la completa scissione idrolitica del piombato. Nella terza colonna trovansi qui sotto riportate le concentrazioni in potassa, calcolate dalle relative concentrazioni del piombato secondo il rapporto $\frac{PbO^2}{2KHO}$.

	Piombato Gr.	Acqua Gr.	Concentr. % KHO	Abbassam.	Peso molecol.
I	—	—	0,181	0°,125	27,4
II	0,1555	20,65	0,218	0°,140	29,4
III	0,2175	21,00	0,299	0°,180	31,5

Peso molecolare calcolato $\frac{KHO}{2} = 28,08$.

La prima esperienza fu fatta sopra una soluzione di cui si era stabilita direttamente con l'analisi la concentrazione in potassa; le altre due partendo da pesi noti di piombato potassico, del quale si provocava la completa idrolisi entro il tubo stesso dell'apparecchio crioscopico.

Con questi risultati rimane adunque provato che l'acido piombico può trovarsi allo stato colloidale in presenza di forti quantità di potassa, mentre allorchè è stato privato di questa a mezzo della dialisi bastano piccole quantità di alcali per provocarne la coagulazione.

Questa soluzione di piombato lasciata in boccia chiusa, lascia deporre dopo qualche giorno, aderente alle pareti, una gelatina di color marrone; decantando il liquido sovrastante ed agitando con acqua la sola gelatina si riesce facilmente a riportare questa in soluzione. La gelatina che si forma in tal caso non rappresenta quindi che il solo solido dell'acido piombico.

Sottoponendo alla dialisi la soluzione che contiene idrolizzato il piombato potassico, con l'impiego di una comune pergamena artificiale, non si notò mai la diffusione attraverso la membrana delle più piccole quantità di acido piombico, mentre l'alcali diffondeva con grandissima rapidità, la qual cosa contribuisce a dimostrare che nella soluzione posta a dializzare l'acido piombico esiste totalmente preformato allo stato colloidale. Rinnovando frequentemente il liquido esterno del dializzatore, dopo tre o quattro giorni si ha che tanto il liquido esterno che l'interno più non presentano reazione sensibile alle carte di tornasole.

Si ha così una pseudo-soluzione di acido piombico, perfettamente limpida a luce trasparente, torbida a luce riflessa, la quale può essere filtrata, diluita con acqua pura, scaldata persino all'ebollizione e congelata senza che menomamente si alteri. Si può inoltre evaporare su bagno-maria a consistenza sciropposa senza che coaguli e la gelatina residua, purchè non essicata, ridà con acqua l'idrosolo.

Tale soluzione non conduce la corrente elettrica, ma sotto una forte differenza di potenziale avviene una migrazione di particelle verso l'anodo; la soluzione anodica va sempre più colorandosi mentre la catodica va man mano perdendo il suo colore fino a divenire completamente incolore. Il passaggio però della corrente provoca sulle prime soltanto una tale migrazione di particelle verso l'anodo, ma poi, con la prolungata sua azione, produce anche uno sfioccamento nell'interno della soluzione, per cui l'anodo viene a ricoprirsi di fiocchi di acido piombico.

Prima di intraprendere delle ricerche sulla soluzione colloidale di acido piombico, abbiamo voluto penetrarne meglio l'intima natura.

È noto che le soluzioni colloidali di una stessa sostanza variano di proprietà secondo i metodi differenti con cui si preparano, ed anche uno stesso metodo di preparazione non porta sempre a soluzioni di eguale proprietà. Una delle cause di questo variabile comportamento si è voluta oggi trovare, e certo con ragione, nella varia qualità e quantità d'impurezze che sempre accompagnano le soluzioni colloidali. Non si trova infatti descritto nessun colloide, tranne forse i metalli colloidali di Bredig, di cui gli autori garantiscano l'assoluta purezza chimica; ed è a queste impurezze minime alle quali forse è dovuto lo stato colloidale di una sostanza. Jordis e Kanter [1] cercando di preparare l'acido silicico colloidale, secondo le prescrizioni di Graham, si sono accorti che col progredire della purificazione l'idrosolo gelatinizza nel dializzatore, e ne hanno dedotto che l'idrosolo non può essere una sostanza pura, ma che le tracce di soda e di cloro, ritenute impurezze e dosate anche da Graham, devono considerarsi essenziali per lo stato di idrosolo. Essi hanno potuto constatare che l'aggiunta di tracce di soda o di acido cloridrico ad una soluzione silicica appena gelatinizzata provoca la riformaziome del solo. Jordis [2] ha inoltre notato che la stabilità dell'idrosolo silicico diminuisce col crescere della purezza di esso. Come è noto, a queste impurezze che sarebbero essenziali per la stabilità di un solo è stato dato il nome di *solbildner*, formatore di solo, e tali possono essere alcali, acidi, sostanze organiche e simili. L'allontanamento del solbildner porta alla formazione del ghelo.

Il solbildner nel caso nostro, in cui dializzavamo una soluzione di piombato potassico, non poteva essere che la potassa; si trattava perciò di vedere se le nostre soluzioni colloidali, neutre alle carte reattive, contenessero o no ancora della potassa, ed in caso affermativo dosarla per verificare l'esistenza o meno di un rapporto costante fra essa e l'acido piombico. Noi siamo partiti a tal uopo da soluzioni perfettamente dializzate, tali cioè che il li-

[1] Zeitschr. f. Anorg. Chem., *35*, 16.
[2] Zeitschr, f. Elektr., *8*, 678.

quido esterno del dializzatore non mostrava reazione alcalina nemmeno di fronte alla fenol-ftaleina. Portando a secco queste soluzioni su bagno-maria in capsula di platino e riprendendo il residuo con acqua, questa dimostrava sempre netta reazione alcalina, indicando con ciò che nella soluzione colloidale di acido piombico, neutra alle carte reattive, è contenuta ancora della potassa. Abbiamo perciò voluto dosare quantitativamente l'alcali esistente in diversi idrosoli piombici, di differente concentrazione.

Il dosaggio di piccole quantità di potassio di fronte a grandi quantità di piombo allo stato tetravalente e per di più colloide, non costituisce certo una separazione analitica delle più facili. Dopo diversi tentativi abbiamo prescelto di operare a questo modo. Un noto volume di soluzione colloidale veniva sottoposto all'azione dell'idrogeno solforato a debolissimo calore, previa aggiunta di piccola quantità di ac. nitrico. Il solfuro di piombo così precipitato veniva raccolto su filtro; il filtrato si concentrava e portava a secco in capsula di platino, riprendendo il residuo con acqua cui si era aggiunta qualche goccia di solfuro ammonico. A questo modo le piccole quantità di piombo passate nel filtrato venivano precipitate come solfuro, ed unite al grosso del precipitato: il nuovo filtrato si portava ancora a secco, arroventandolo poi leggermente.

Ecco i risultati ottenuti operando a questo modo sopra idrosoli dializzati per tempi diversi e di diversa concentrazione.

I. Soluzione dializzata per 48 ore; il liquido esterno del dializzatore aveva leggerissima reazione alcalina, appena avvertibile; 100 cm. di idrosolo dettero gr. 0,6537 di $PbSO^4$ e gr. 0,0535 di K^2SO^4, da cui si calcola:

$$\frac{PbO^2}{K^2O} = \frac{6{,}98}{1}$$

II. Soluzione dializzata per 80 ore; liquido esterno ed interno di reazione neutra al tornasole; 100 cmc. di id. id. gr. 0,6820 di $PbSO^4$ e gr. 0,0405 di K^2SO^4:

$$\frac{PbO^2}{K^2O} = \frac{9{,}65}{1}$$

III. Soluzione dializzata per 92 ore; id. id.; 100 cmc. id. id. gr. 0,2452 di $PbSO^4$ e gr. 0,0110 di K^2SO^4:

$$\frac{PbO^2}{K^2O} = \frac{13{,}4}{1}$$

IV. Soluzione dializzata per 96 ore; id. id.; 100 cmc. id. id. gr. 0,3131 di $PbSO^4$ e gr. 0,0130 di K^2SO^4:

$$\frac{PbO^2}{K^2O} = \frac{13{,}8}{1}$$

V. Soluzione dializzata per 104 ore; id. id.; 100 cmc. id. id. gr. 0,4024 di $PbSO^4$ e gr. 0,0150 di K^2SO^4:

$$\frac{PbO^2}{K^2O} = \frac{15,4}{1}$$

Come si vede da questi risultati la soluzione colloidale di acido piombico anche dializzata a lungo contiene sempre quantità notevoli di potassa, di cui però non si rivela la presenza con la carta reattiva. Il contenuto di alcali va continuamente diminuendo col prolungarsi della dialisi, infatti da un rapporto $\frac{PbO^2}{K^2O} = \frac{6,98}{1}$ riscontrato in un idrosolo dializzato per 48 ore, si va gradatamente salendo col tempo a rapporti sempre più elevati sino a giungere a quello $\frac{15,4}{1}$ che è il più alto da noi osservato in un idrosolo dializzato per 104 ore.

Questo ultimo rapporto $\frac{PbO^2}{K^2O} = \frac{15,4}{1}$ corrisponde a 98,13 di PbO^2 e 1,87 % di K^2O. Ricordiamo a tale proposito come il Graham (1) abbia osservato che i seguenti idrosoli da lui ottenuti, portati con la dialisi al massimo grado di purezza, oltre il quale si sarebbe avuta la gelatinizzazione, contenevano ancora le seguenti quantità di acido:

Idrato alluminico . .	il 2,8 %	di HCl
" cromico . . .	1,5	"
" ferrico	4,3	"

quantità che sono dello stesso ordine di grandezza di quelle da noi trovate per l'alcali nell'idrosolo piombico.

Circa questo contenuto di alcali nell'idrosolo piombico a noi sembra quindi di poter confermare quello che Jordis e Kanter asseriscono a riguardo dell'acido silicico colloidale, che cioè col progredire della dialisi e quindi con l'impoverimento sempre maggiore in potassa, diminuisce la stabilità dell'idrosolo.

Spesso abbiamo potuto osservare che delle soluzioni colloidali lasciate a lungo sul dializzatore finivano col coagulare, e possiamo anche asserire che la stabilità dell'idrosolo rispetto al tempo ed ai reattivi coagulanti è in diretto rapporto con la dialisi più o meno prolungata a cui è stata sottoposta la soluzione originaria di piombato potassico. Noi conservavamo le nostre soluzioni in bocce di vetro ben chiuse con tappo smerigliato; a lungo andare esse coagulavano tutte, ma più era stata spinta la dialisi e prima si formava il coagulo. Crediamo perciò di poter affermare anche noi

(1) Phil. Transact., *151*, 207-224 (1861).

che le piccole quantità di potassa riscontrate negli idrosoli piombici abbiano importanza per la natura del solo.

Che sia realmente così lo dimostra anche il fatto che, mentre la gelatina che si depone dalle soluzioni originarie di piombato, e quindi notevolmente impura di alcali, ripassa facilmente in soluzione agitandola con acqua, la gelatina di aspetto simile, che si depone talora sulle pareti interne della membrana dializzatrice, allorchè si prolunga eccessivamente la dialisi, non ripassa in soluzione quando venga agitata con acqua.

Chimica. — *Ossidazioni elettrolitiche in presenza di fluoro-ioni.* Nota di M. G. Levi e F. Ageno [1], presentata dal Socio R. Nasini.

È noto come moltissimi processi di ossidazione elettrolitica vengono influenzati nel loro decorso dalla presenza di ioni che apparentemente non potrebbero avere nessuna influenza sul processo di ossidazione stessa: si tratta di una specie di azione di catalisi esercitata dagli ioni stessi. Così per es. le ricerche di Elbs [2] hanno dimostrato come nella preparazione dell'acido persolforico per elettrolisi dell'acido solforico, il rendimento possa venir aumentato dalla presenza di acido cloridrico ed il fenomeno fu confermato da Petrenko [3]. Anche nell'ossidazione elettrolitica del solfato di cromo ad acido cromico, si dimostrò molto notevole l'influenza di cloro-ioni come risulta dalle ricerche di Regelsberger [4]; il rendimento in prodotto d'ossidazione viene aumentato e bastano secondo il Soller [5] a produrre il fenomeno anche piccole quantità di cloro-ioni. Analogamente ed in modo più energico del cloro agisce il fluoro allo stato di ione e l'ha dimostrato per la prima volta Skirrow [6] nel 1902 con una serie di ossidazioni elettrolitiche come quelle del solfato di cromo ad acido cromico, del solfato manganoso ad acido permanganico e dei sali di cobalto a sesquiossido di cobalto. In tutti questi casi venivano elettrolizzate per confronto soluzioni dei sali in questione acide rispettivamente per quantità equivalenti di acido solforico o di acido fluoridrico; nelle soluzioni fluoridriche fu notato sempre un rendimento elettrolitico in prodotto d'ossidazione molto maggiore che nelle soluzioni solforiche. Per i sali di cobalto che, elettrolizzati in presenza di acido solforico, non

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Padova e di cui fu presentato un riassunto alla Sezione X del VI Congresso internazionale di chimica applicata tenutosi in Roma nel marzo-aprile di quest'anno.

[2] Elbs e Schönherr, Zeitsch. f. Elektroche. II, 250.

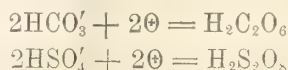
[3] Chem. Centrbl. 1905, I, 7.

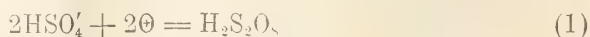
[4] Zeitsch. f. angw. Che. 1899, 1124.

[5] Inaug. Dissert. Zürich (W. J. Knapp, Halle, 1095).

[6] Zeitschr. f. anorg. Che. 33, 25, 1902.

danno luogo a formazione di Co_2O_3, notò invece lo Skirrow una notevole formazione di sesquiossido. Non ottenne invece risultato alcuno in tentativi fatti per arrivare all'acido percarbonico ed al persolforico elettrolizzando le soluzioni dei rispettivi acidi, carbonico e solforico in presenza di acido fluoridrico: da questo risultato negativo si poteva dedurre che l'azione dei fluoroioni si manifesta soltanto nel caso di ossidazioni vere e proprie e non in quello di polimerizzazione di ioni all'anodo come:

$$2HCO_3' + 2\oplus = H_2C_2O_6$$
$$2HSO_4' + 2\oplus = H_2S_2O_8$$

Lo studio iniziato dal sig. Skirrow veniva ripreso due anni più tardi dal prof. Müller ed esteso alla formazione elettrolitica dei periodati [1] e dei persolfati [2]. Per i periodati il Müller ottenne fino al 30 % di rendimento elettrolitico elettrolizzando soluzioni di iodati in presenza di cromato potassico e di fluoruri alcalini, per i persolfati poi giunse a rendimenti così buoni da stimar utile di prendere un brevetto [3] sopra un metodo di formazione dei persolfati stessi basato appunto sull'impiego dell'acido fluoridrico. Con soluzioni di bisolfato potassico acide per acido fluoridrico il Müller giunse fino a rendimenti dell'80 % in persolfato potassico. Il Müller stesso inoltre, da misure di potenziale anodico eseguite e da una serie di interessanti considerazioni, giunge alla convinzione che nei processi d'ossidazione studiati i fluoro-ioni non prendano parte diretta all'ossidazione, bensì non facciano altro che aumentare la sopratensione anodica del platino e quindi il potere ossidante dell'ossigeno che ad esso si svolge [4]. Data la formazione maggiore di persolfati e anche di acido persolforico stesso che il Müller, a differenza dello Skirrow, riuscì ad accertare in presenza di fluoro-ioni sorge anche naturale la questione intorno al meccanismo delle reazioni elettrochimiche analoghe alla formazione dei persolfati. O questa formazione avviene secondo lo schema già ricordato

$$2HSO_4' + 2\oplus = H_2S_2O_8 \qquad (1)$$

cioè per semplice polimerizzazione di ioni, ed allora bisogna ammettere che anche in questi casi di non vere e proprie ossidazioni esercitino i fluoro-ioni la loro influenza, oppure invece si vuol ammettere con lo Skirrow che il fluoro possa agire soltanto nel caso di ossidazioni vere e proprie ed allora

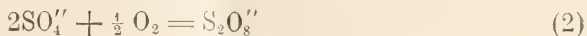
(1) Zeitschr. f. Elektroche. X, 753, 1904.

(2) » » » 776, »

(3) D. R. P. Kl. 12 i. N° 155805. Vedi Chem. Centrbl. 1904. II, 1524.

(4) Vedi a tale proposito anche le recenti interessanti ricerche di Müller e Scheller: *Ueber die durch Fl-, Cl-, Br-ion bewirkte anomale anodische Polarisation*: Zeitschr. f. anorg. Che. 48, 112.

bisogna ammettere che la formazione per es. dei persolfati avvenga secondo lo schema

$$2SO_4'' + \frac{1}{2} O_2 = S_2O_8'' \qquad (2)$$

cioè per azione di ossigeno scaricato primariamente. Osserva giustamente il Müller che non c'è alcuna ragione fondamentale per ammettere la reazione (1) piuttosto che la (2) e che probabilmente ambedue si verificano.

Quest'azione specialmente energica esercitata dal fluoro allo stato di ione, ha attratto già da qualche tempo la nostra attenzione perchè in realtà si tratta di una questione di grande interesse sia dal punto di vista teorico che dal punto di vista pratico: ci siamo permessi anche noi di entrare in questo campo già con così buon successo coltivato da altri e l'abbiamo fatto non già con l'intenzione di invadere il dominio altrui ma soltanto con la speranza di poter portare anche noi all'interessante questione un modesto contributo sperimentale e di poter confermare nello stesso tempo anche dal punto di vista teorico le vedute del Müller. I casi di ossidazione elettrolitica da noi studiati furono i seguenti: ossidazione dei sali di cromo ad acido cromico, dei solfiti a solfati e a ditionati, dei sali ammoniacali e dell'ammoniaca a nitriti e nitrati e dei sali manganosi ad acido permanganico; due di questi casi erano già stati studiati da Skirrow ma noi abbiamo voluto rivederli lo stesso, sia operando in condizioni un po' diverse dalle sue, sia anche operando nelle stesse sue condizioni per avere dati di confronto. Per quanto riguarda la elettrolisi in generale, noteremo che quando si lavorava in presenza di acido fluoridrico si adoperava come cella un recipiente di platino, quando invece si lavorava in presenza di fluoruri alcalini, come avvenne molto spesso, serviva bene anche un bicchiere di vetro. Tutti gli oggetti di vetro che dovevano poi servire per le analisi erano accuratamente paraffinati; per prelevare volumi noti di soluzioni ci servivamo di cilindri di diverse dimensioni pure paraffinati internamente ed accuratamente graduati, paraffinati erano pure i sostegni di vetro saldati agli elettrodi. Quando ci fu bisogno di diaframmi si usarono sempre diaframmi Puckall i quali per un po' di tempo almeno si mantengono bene anche in presenza di acido fluoridrico. Nel circuito della cella elottrolitica erano sempre inseriti un voltametro a rame e un voltamperometro Weston.

1) *Ossidazione dei sali di cromo*. — Quest'ossidazione è di grande importanza anche dal punto di vista pratico per la rigenerazione dell'acido cromico nelle fabbriche di sostanze coloranti: un metodo secondo cui essa vien oggi praticata consiste [1] nell'elettrolizzare le soluzioni di sale di cromo acide per acido solforico con elettrodi di piombo; l'anodo si ricopre immediatamente di perossido, il quale facilita straordinariamente l'ossidazione

[1] Ahrens, Elektrochemie (Stuttgart, 1003) pag. 539.

con ottimi rendimenti: il processo è stato brevettato e viene oggi praticato largamente nella fabbrica di Höchst. L'azione del perossido di piombo secondo le recenti ricerche di Müller e Soller [1] è di natura chimica e catalitica; bastano piccole traccie di sali di piombo presenti nel materiale elettrolitico anche adoperando elettrodi di platino per aumentare straordinariamente il rendimento in seguito alla formazione di traccie di PbO_2: anche la presenza di cloro-ioni, come già abbiamo accennato, sembra favorire l'ossidazione. Al contrario, con elettrodi di platino liscio e con liquidi elettrolitici affatto esenti da piombo, l'ossidazione non ha praticamente luogo. Il sig. Skirrow stesso aveva studiato l'ossidazione del solfato di cromo in soluzione acida per acido fluoridrico ottenendo buoni rendimenti specialmente per piccole intensità di corrente e notevoli concentrazioni in HFl. Noi abbiamo operato in condizioni un po' diverse dalle sue e più simili alle condizioni che si tengono in pratica: di più ci siamo sempre scrupolosamente accertati, esaminando specialmente gli elettrodi di platino dopo l'elettrolisi (sia in presenza che in assenza di acido fluoridrico), dell'assoluta assenza di piombo o di suoi composti; in tali condizioni senza acido fluoridrico il rendimento in acido cromico è praticamente zero. Le nostre elettrolisi vennero eseguite con diaframma, alla temperatura di 50°-60°; in tal modo restava anche esclusa la formazione di acido persolforico dall'acido solforico presente. Le soluzioni di solfato di cromo erano sempre acide per acido solforico, in modo da risultare circa normali, e venivano addizionate di quantità variabili di acido fluoridrico. In questo modo, poichè l'aumento di acidità non poteva verosimilmente avere una influenza sensibile dati i rendimenti nulli ottenuti con acido solforico in assenza di composti di piombo, si veniva a mettere meglio in evidenza l'influenza specifica esercitata dall'acido fluoridrico anche in presenza di acido solforico e cioè in condizioni confrontabili con quelle della tecnica. Dopo l'elettrolisi si determinava l'acido cromico presente col metodo stesso seguito da Müller e Soller titolando cioè con iposolfito l'iodio messo in libertà da una soluzione di ioduro potassico per aggiunta di un'aliquota della soluzione elettrolizzata. Il rendimento veniva calcolato in CrO_3 in base all'equazione

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3SO_4 + 6H_2O = 2CrO_3 + 6H_2SO_4$$

da cui risulta che 1 amp. ora dà teoricamente gr. 1.25 di CrO_3.

[1] Zeitschr. f. Elektroche. XI, 863, 1905.

Ecco i risultati delle diverse esperienze:

TABELLA I.

Soluzioni normali per solfato di cromo idrato e normali per acido solforico.

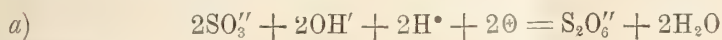
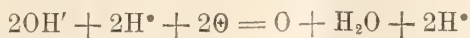
Anodo	concentrazione in HFl	Intensità di corr. = I	Densità anod. di corr. = D_A	Tensione agli elettrodi = V	Amp. ora	Rendimento in CrO_3
	Norm.	Amp.	per cm. q.	Volt.		
1) platino liscio 2 × 3 cm.	0.239	0.2	0.033	2.7-3.1	0.886	45.9 %
2) »	0.498	»	»	»	0.718	56.03 »
3) »	»	»	»	2.7-3	0.913	53.6 »
4) plat. platinato » (1)	»	»	—	»	1.055	78 04 »
5) »	»	»	—	»	0.755	74.0 »

Si vede subito come i risultati esposti confermino anche nel nostro caso i risultati ottenuti da Skirrow; in presenza di acido fluoridrico e con elettrodi di platino platinato, pur contenendo le nostre soluzioni molto meno acido fluoridrico di quelle di Skirrow (che erano 2.54 norm.) si arrivò ad un rendimento del 78 % cioè ad un risultato paragonabile a quello che si ottiene nella tecnica con elettrodi di piombo perossidato: in questo caso del platino platinato influisce probabilmente in senso favorevole anche la diminuzione di densità di corrente dovuta alla platinatura, risultando già dalle esperienze di Müller e Soller che una diminuzione di densità di corrente è sempre favorevole al rendimento: dalle ricerche degli stessi autori risulta anche che ad elettrodi platinati l'ossidazione del sale di cromo acido per H_2SO_4 in completa assenza di piombo avviene con discreta facilità: l'influenza della platinatura si fa quindi sentire proporzionalmente anche nel caso di soluzioni fluoridriche.

2) *Ossidazione del solfito sodico.* — Le trasformazioni che può subire all'anodo durante un'elettrolisi una soluzione di solfito sodico sono le seguenti: trasformazione del solfito in solfato ed in ditionato. Le reazioni corrispondenti alla formazione di questi due composti sarebbero secondo il Friessner, che ha studiato estesamente l'argomento (2) le seguenti, quando si tratti di soluzioni neutre o alcaline:

a) $$2SO_3'' + 2OH' + 2H^{\bullet} + 2\ominus = S_2O_6'' + 2H_2O$$

oppure prima:

$$2OH' + 2H^{\bullet} + 2\ominus = O + H_2O + 2H^{\bullet}$$

(1) Gli elettrodi furono naturalmente platinati con soluzioni di cloruro di platino affatto esenti da piombo.

(2) Zeitschr. f. Elektroche. X, 265, 1904.

e poi:

b) $$2SO_3'' + O + 2H^{\bullet} = S_2O_6'' + H_2O$$

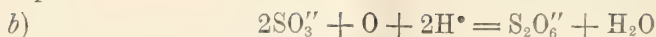
c) $$SO_3'' + 2OH' + 2H^{\bullet} + 2\Theta = SO_4'' + 2H^{\bullet} + H_2O$$

Sarebbero quindi gli ossidrili dell'acqua che forniscono gli ioni scaricantisi all'anodo mentre i corrispondenti idrogenioni dell'acqua reagendo con gli ioni SO_3'' formano solfato o ditionato. Il Friessner stesso ha accuratamente studiate le condizioni di formazione del ditionato confrontandole con quelle di formazione dei persolfati e dei percarbonati. Perchè si formi ditionato è sempre necessario che le soluzioni sieno neutre o alcaline e che il potenziale anodico raggiunga un valore che è superiore a quello necessario per la formazione del solfato. In questo caso lo studio dell'influenza dei fluoroioni riesce interessante in modo speciale, perchè abbiamo la possibilità di contemporanea formazione anodica di due prodotti cui corrispondono potenziali diversi: se l'influenza dei fluoro-ioni consiste in un aumento della sopratensione anodica del platino, evidentemente dev'essere favorita la formazione del composto cui spetta un potenziale più elevato: nel caso del solfito, dev'essere favorita la formazione di ditionato. Noi elettrolizzammo soluzioni di solfito sodico leggermente alcaline senza diaframma e con elettrodi di platino in condizioni analoghe a quelle che Friessner aveva trovato abbastanza favorevoli alla formazione di ditionato: mettemmo sempre in serie nello stesso circuito due celle, una con semplice soluzione di solfito ed una con la stessa soluzione addizionata di fluoruro sodico. La determinazione di solfato e di ditionato veniva fatta col metodo pure seguito da Friessner della titolazione con iodio, metodo che può dare con sufficiente esattezza le quantità dei due composti formati quando si ammetta, come appunto si può fare in queste elettrolisi, che l'ossidazione totale avvenga al 100 %. Si elettrolizzarono sempre soluzioni di solfito contenenti circa il 13-15 % di Na_2SO_3. Riassumiamo nella tabella seguente i risultati delle elettrolisi:

TABELLA II.

Anodo (1)	I	D_A	V	Temp.	Amp. ora		Rendimento in ditionato
1) platino liscio 3 × 2 cm.	0.5	0.083	8.4-6.9	10°	2.75	cella senza fluoruro	18.6 %
						» con 1.25 % »	21.32 %
2) » » »	0.75	0.125	8.4-7.2	»	2.64	» senza fluoruro	21 %
						» con 3 % »	26.1 %
3) » platin. »	0.7	—	—	»	2.7	» senza fluoruro	0
						» con 1.5 % »	0
4) » » »	0.7	—	—	»	3.4	» senza fluoruro	0
						» con 1.25 % »	0

(1) Gli elettrodi venivano sempre prima dell'elettrolisi polarizzati catodicamente per mezz'ora in soluzione di soda caustica.

La presenza del fluoruro favorisce la formazione di ditionato, cioè del composto cui corrisponde un potenziale anodico più elevato; il rendimento in ditionato si eleva del 2.7 % per la presenza in soluzione dell' 1.25 % di fluoruro, del 5.1 % per la presenza del 3 % di fluoruro; questo finchè si elettrolizza con anodo di platino liscio.

Quando invece l'elettrolisi viene eseguita con anodo platinato, il rendimento è sempre zero anche in presenza di fluoruro; questo accertato coincide in generale coi dati di Friessner e con quelli di Müller sia per quanto riguarda la trasformazione del solfito in ditionato, sia per quanto riguarda l'azione specifica dovuta ai fluoro-ioni. Già il Friessner aveva accertato un rendimento nullo in ditionato quando si elettrolizzano soluzioni di solfito con anodo platinato e quindi in seguito alla platinatura stessa polarizzato catodicamente: a questo elettrodo si ha anche sempre un potenziale anodico inferiore a quello che si ha al platino liscio ed inferiore di quel tanto che basta perchè non si possa avere formazione di ditionato ma si abbia invece la completa ossidazione a solfato. La presenza di fluoro-ioni che secondo il Müller eleva il potenziale anodico e per conseguenza favorisce nel caso del platino liscio la formazione di ditionato, non è sufficiente, sembra, nel caso dell'anodo platinato a rialzare il potenziale al valore necessario perchè ditionato si possa formare; questo almeno nelle condizioni di elettrolisi studiate da noi.

Chimica. — *Azione del reattivo di Grignard su alcune indolenine* [1]. Nota di G. Plancher e C. Ravenna, presentáta dal Socio G. Ciamician.

Tra le numerose ricerche intorno alle reazioni di Grignard estese ai corpi più disparati di tutta la chimica organica, alcune riguardano le sostanze a funzione amminica.

L. Meunier [2] ha trovato che i composti misti organo-magnesici reagiscono sull'ammoniaca e sulle ammine in modo che un atomo d'idrogeno del gruppo amminico viene sostituito dal residuo —MgX mentre l'idrogeno o l'idrocarburo da cui proviene il composto viene rigenerato e si formano i complessi $\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R'}{>}N.MgX$. Così l'anilina con C_2H_5MgBr dà etano e $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{H}{>}N.MgBr$, ecc. Questi ultimi corpi, insolubili in etere, vengono decomposti dall'alcool nelle ammine primitive. Mostrò pure che questa reazione va nello

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica agraria di Bologna e in quello di farmaceutica a Palermo.

[2] C. r. d. l'Accad. d. Sciences, *136*, 758-59. Bull. Soc. Chim. serie 3, *29*, 314-15. Central Blatt. *1903*, 1, 1024.

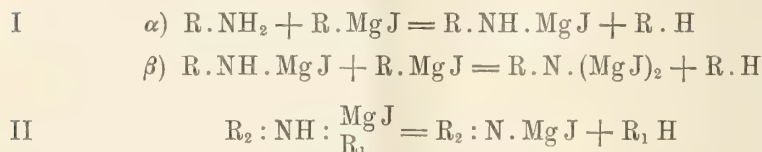
stesso senso anche per reazione diretta di una miscela delle ammine e del joduro o bromuro alcoolico in presenza di polvere di magnesio.

I. I. Sudborough e H. Hibbert (1), sperimentando in soluzione di etere amilico, hanno trovato che le ammine primarie reagiscono nel senso dato da Meunier, a freddo; ma a caldo sviluppano ulteriormente idrocarburo, e che anche per azione delle ammine secondarie sui reattivi di Grignard, viene messa in libertà, solo a caldo però, una molecola di idrocarburo.

Probabilmente in seguito alle reazioni schematiche:

I $\quad \alpha) \; R.NH_2 + R.MgJ = R.NH.MgJ + R.H$

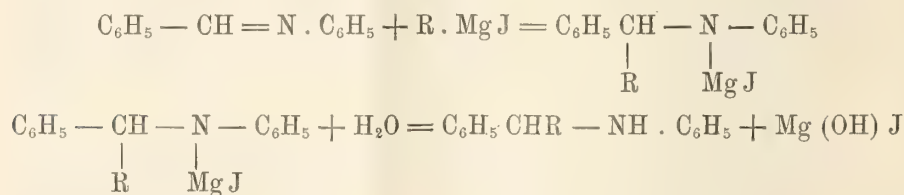
$\quad \beta) \; R.NH.MgJ + R.MgJ = R.N.(MgJ)_2 + R.H$

II $\quad R_2 : NH : {}^{MgJ}_{R_1} = R_2 : N.MgJ + R_1 H$

Le ammine terziarie invece non danno idrocarburo in questo modo, ma solo quando si decompone con acqua il composto doppio formatosi.

W. Tschelinzeff (2) ha dimostrato che le ammine terziarie, es. dimetilanilina, possono sostituire l'etere nelle combinazioni organo-magnesiache e che i composti risultanti sono insolubili in etere.

M. Busch (3) ha stabilito invece che le alchilidenaniline, quali risultano dall'azione delle aldeidi sulle aniline e che contengono il complesso -CH:N- reagiscono col reattivo di Grignard nel modo seguente:

$$C_6H_5 - CH = N.C_6H_5 + R.MgJ = C_6H_5\underset{\substack{|\\R}}{CH} - \underset{\substack{|\\MgJ}}{N} - C_6H_5$$

$$C_6H_5 - \underset{\substack{|\\R}}{CH} - \underset{\substack{|\\MgJ}}{N} - C_6H_5 + H_2O = C_6H_5\,CHR - NH.C_6H_5 + Mg(OH)J$$

e insieme con A. Rinck (4) trovò che analogamente reagiscono le basi di Schiff.

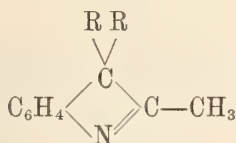
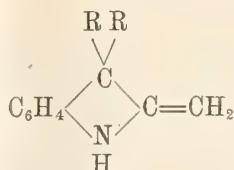
Colle ammine cicliche terziarie che pure contengono l'aggruppamento -CH = N-, come la piridina e la chinolina B. Oddo (5) per azione del reattivo di Grignard in soluzione eterea potè ottenere dei corpi della formola sottosegnata, contenenti etere

$$Py_2\,MgR.J.O.(C_2H_5)_2.$$

(1) Proc. chem. Soc. *20*, 165-166. Central Blatt 1904, II, 415.
(2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. *37*, 2081.
(3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. *37*, 2691.
(4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. *38*, 1761.
(5) Gazz. chim. ital. *34*, II, 421.

Mentre F. Sachs e L. Sachs (1), altrimenti operando, ottennero dalle chinoline i composti di addizione (Ch).RMgX, i quali per azione dell'acqua ridanno la chinolina.

In vista delle tautomerie che possono presentare le indolenine metilate nel posto α (2)

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(R)(R)\\N\end{matrix}\right\rangle C{-}CH_3 \qquad\qquad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(R)(R)\\NH\end{matrix}\right\rangle C{=}CH_2$$

(I) (II)

ci sembrano interessanti alcuni risultati preliminari, da noi ottenuti da parecchio tempo, per l'azione del reattivo di Grignard su questi corpi, e che ci ripromettiamo di riprendere tosto in esame.

Quando si trattano la $\alpha.\beta\beta$-trimetilindolenina e la p-Bz-metil.$\alpha.\beta.\beta$-trimetilindolenina in soluzione eterea col reattivo di Grignard, si ottiene un composto solido e se si è impiegato il joduro di metilmagnesio, riscaldando leggermente la massa, questa entra in ebollizione e svolge un gas infiammabile (metano). Decomponendo in seguito con acqua ghiacciata e con molta cautela il prodotto rimasto, si ottengono non già le indolenine primitive ma bensì le loro polimere bimolecolari.

Quindi in questa reazione, come si osserva in taluni casi (3) coi cloruri dei radicali acidi le indolenine sembrano comportarsi secondo la forma tautomera di metilenindoline (II).

Azione del bromuro di fenilmagnesio sulla $\alpha.\beta\beta$.trimetilindolenina.

Il bromuro di fenilmagnesio fu preparato da grammi 9.8 di bromobenzolo e grammi 1,5 di magnesio in circa 20 cc. di etere. Quando tutto il magnesio fu sciolto si aggiunse la base diluita con etere a piccole porzioni e raffreddando con ghiaccio. Ad ogni goccia che cade si rende manifesta la reazione e la soluzione si intorbida e poi solidifica completamente. Dopo qualche ora la miscela, dopo breve riscaldamento, fu decomposta con acqua ghiacciata ed il prodotto solido ottenuto fu separato per filtrazione. La sostanza rimasta sul filtro fu esaurita con etere. L'estratto etereo fu svaporato a bassa temperatura a bagno maria ed in corrente d'aria. Rimase una massa cristallina

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. *37*, 3088.

(2) Rend. Soc. chim. di Roma *2*, 152.

(3) Ciamician e Plancher, Gazz. chim. ital. *27*, II, 396, 398, 400; Plancher, Gazz. chim. ital. *28*, II, 36 e 356-359; Rend. Acc. Lincei *14*, II, 36; A. Konschegg. Monatsh. f. Chem. *26*, 937 e *27*, 253.

giallo-sporca che dopo successive cristallizzazioni dall'alcool si separò in cristalli di color giallo-chiaro che fondono in modo costante a 132°.

La sostanza così preparata sottoposta all'analisi dimostrò di avere la stessa composizione centesimale della base primitiva e di essere una sua polimera bimolecolare.

Analisi:

I gr. 0,2614 di sostanza diedero gr. 0,7918 di CO_2 e gr. 0,1948 di H_2O
II gr. 0,2456 " " " cc. 18,4 di N (t = 12, p = 768)

e in cento parti

	Trovato		Calcolato per $(C_{11}H_{13}N)_2$
	I	II	
C	82,61	—	82,94
H	8,34	—	8,23
N	—	8,99	8,83

Ne fu determinato anche il peso molecolare per via crioscopica

	Solvente: Benzolo (K = 51)	Peso molecolare $(C_{11}H_{13}N)_2 = 318$	
	concentrazione	abbassamento	Pm. trovato
I	1,1561	0,18	327
II	2,3017	0,36	326

Nell'alcool delle prime cristallizzazioni si sentiva l'odore di benzolo e di difenile. Si ottiene questa sostanza in quantità forse maggiore estraendola direttamente dal prodotto immediato della reazione.

Azione del joduro di metilmagnesio sulla α.ββ.trimetilindolenina.

Per poter meglio discernere, dato il comportamento della indolenina, differente da quello descritto da Busch per la benzilidenanilina, quale sorte seguisse il radicale unito al magnesio, fummo indotti a ripetere questa reazione col joduro di metilmagnesio.

Il joduro di metilmagnesio fu preparato da grammi 8,90 di joduro di metile e grammi 1,50 di magnesio in presenza di 20 cc. circa di etere. Al reattivo così preparato e raffreddato all'esterno con ghiaccio si aggiungono, goccia a goccia, 10 grammi di base diluiti in poco etere. Con fenomeni identici a quelli sopradescritti la miscela prima si intorbida quindi ingiallisce. In seguito, riscaldandola lievemente, entra come in ebollizione, svolge un gas infiammabile con fiamma poco luminosa e che ha i caratteri del metano e seguita fino a che tutto si solidifica. Decomposta con acqua ghiacciata, fu estratta con etere. L'etere quindi fu scacciato a leggero calore in corrente d'aria. Il residuo si presenta come quello della reazione precedente ed egualmente trattato si riduce a fondere, come quello, a 132°. Gli è identico.

Analisi:

gr. 0,2080 di sostanza diedero gr. 0,6316 di CO_2 e gr. 0,1580 di H_2O e in cento parti

	Trovato	Calcolato per $(C_{11}H_{13}N)_2$
C	82,82	82,94
H	8,50	8,23

Questa base sciolta in acido cloridrico molto diluito ed operando rapidamente si può riprecipitare in fiocchi; nella maggior parte dei casi invece, alcalizzando lo sciolto, si ottiene la base monomolecolare liquida. Riscaldata sopra il suo punto di fusione o distillata, dà la base liquida che è impossibile far cristallizzare anche seminandola di cristalli di base solida. Con acido nitroso in soluzione acetica dà l'ossima caratteristica della trimetilindolenina.

Azione del joduro di metilmagnesio sulla p-Bz-metil-α.ββ-trimetilindolenina.

Volemmo vedere se anche questa indolenina che si ottiene dalla p-tolilidrazina si comporta come la sua analoga. Infatti sul reattivo preparato con grammi 1,38 di magnesio e 8,21 di joduro di metile in presenza di circa 20 cc. di etere si versò nel solito modo la base (grammi 10). Anche in questo caso si ebbe un magma gialliccio che, svolgendo gas infiammabile, si solidificò. Venne decomposto con acqua ed estratto con etere. Dalla soluzione eterea si depositò per evaporazione un prodotto, cristallino solo in parte. Sottoposto a distillazione al vapor d'acqua passò nel distillato la base monomolecolare primitiva inalterata e restò nel pallone una sostanza gialla che, sciolta a caldo in etere di petrolio, cristallizzò per raffreddamento in cristalli giallo-chiari che ricristallizzati dall'alcool fondono a 111-112°.

Dalla sua analisi e dalla determinazione crioscopica si deduce che essa pure ha la formola bimolecolare

$$(C_{12}H_{15}N)_2.$$

Analisi:

gr. 0,2064 di sostanza diedero gr. 0,6276 di CO_2 e gr. 0,1650 di H_2O; e in cento parti

	Trovato	Calcolato per $(C_{12}H_{15}N)_2$
C	82,93	83,15
H	8,94	8,73

La determinazione del peso molecolare ha dato i seguenti numeri:

Solvente: Benzolo (K = 51)		Peso molecolare $(C_{12}H_{15}N)_2 = 346$	
	concentrazione	abbassamento	Pm. trovato
I	1,3451	0,21	327
II	2,7736	0,43	329

Questa base dimera si spolimerizza meno facilmente della sua omologa suddescritta, però trattata con acido nitroso dà l'ossima corrispondente alla base semplice.

Azione del bromuro di fenilmagnesio sulla α-metil-ββ-dietilindolenina.

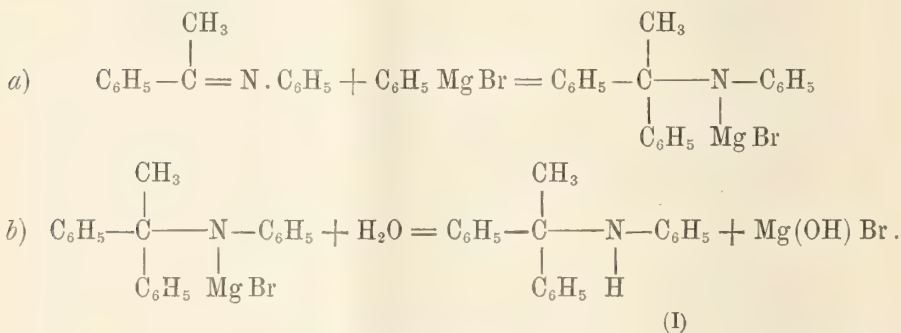
Questa reazione procede come le precedenti; anche in questo caso ottenemmo una base solida. Però con rendimento scarso cosicchè non la potemmo purificare ed analizzare, a cagione anche della quantità limitata di indolenina su cui operammo.

Dubitando a tutta prima che la reazione procedesse in modo differente da quello osservato da Busch per la benzilidenanilina, a causa dell' impedimento che potesse arrecare il metile posto in α, e per metterci in identiche condizioni, tentammo l'azione del bromuro di fenilmagnesio sulla acetofenonanilide di Claisen.

La reazione nell' un caso doveva procedere così:

$$a)\quad C_6H_5-\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}=N.C_6H_5+C_6H_5MgBr=C_6H_5-\underset{C_6H_5}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}-\underset{MgBr}{\underset{|}{N}}-C_6H_5$$

$$b)\quad C_6H_5-\underset{C_6H_5}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}-\underset{MgBr}{\underset{|}{N}}-C_6H_5+H_2O=C_6H_5-\underset{C_6H_5}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}-\underset{H}{\underset{|}{N}}-C_6H_5+Mg(OH)Br.$$

(I)

Se realmente il metile costituiva un ostacolo allora doveva ottenersi l'acetofenonanilide inalterata.

L'acetofenonanilide fu preparata con un metodo che il prof. Claisen alcuni anni fa ebbe gentilmente a comunicarci, e che crediamo non abbia ancora pubblicato. L'avemmo in buona quantità e pura.

Sul reattivo organomagnesiaco preparato da 2,31 grammi di magnesio e 14,9 di bromobenzolo in 20 cc. di etere versammo a poco a poco l'acetofenonanilide. Separammo nel solito modo un prodotto cristallino che si cristallizza dall'alcool e fonde a 94-96°. Non è ancora puro nè lo potemmo ancora purificare. In due analisi successive, su due prodotti di successiva purificazione si ottennero però numeri molto approssimati (1 °/₀ in meno pel carbonio) a quelli che si calcolano pel prodotto (I) della formola bruta $C_{20}H_{19}N$. Prova evidente che anche colla acetofenonanilide la reazione va nel senso indicato da Busch, e le ragioni per cui le indolenine agiscono in modo differente è da ricercarsi nelle ragioni dette sopra.

Vogliamo qui aggiungere che anche nelle indolenine pure, conservate a lungo si ha polimerizzazione, cosicchè il reattivo di Grignard attraverso a prodotti di addizione affretterebbe questo processo, agirebbe cioè come un catalizzatore.

Sulla formola delle indolenine polimere crediamo utile pel momento non azzardare alcuna ipotesi, lasciando cioè impregiudicato se essa dipenda dalla formola indoleninica o dalla sua tautomera metilenindolinica; nell'un caso si avrebbe una tendenza simile a quella delle basi di Schiff, che però sono trimolecolari, e dipenderebbe dal collegamento azometino —N=CH—; nel secondo potrebbe assomigliarsi ai polimeri dimolecolari della serie benzilica osservati da Nef.

Questo studio verrà tosto ripreso.

Chimica. — *Sopra alcuni seleniati* (¹). Nota preliminare di Enrico Rimini e Giovanni Malagnini, presentata dal Socio Giacomo Ciamician.

I sali ossigenati inorganici dell'idrazina a tutt'oggi noti non sono molti, e dobbiamo la loro conoscenza per la maggior parte alle ricerche di Curtius e suoi collaboratori, i quali prepararono e studiarono altresì parecchi sali doppi d'idrazina e di metalli pesanti.

Del gruppo dello zolfo, la bibliografia chimica registra soltanto il solfato acido e neutro d'idrazina, nè risulta che sia stato fatto mai alcun tentativo per ottenere i sali d'idrazina da altri acidi ossigenati di questo importante gruppo, quali il selenico ed il tellurico.

Ciò forse dipende dalla grande facilità colla quale questi due acidi vengono ridotti dall'idrazina a selenio e tellurio, tanto che per quest'ultimo acido la riduzione è quantitativa (²).

Noi abbiamo tentato la loro preparazione, e per ora siamo riusciti ad ottenere un seleniato d'idrazina. Se si mescola una soluzione di cloridrato o di idrato di idrazina con una soluzione non troppo diluita di acido selenico, si forma un precipitato cristallino rossastro, perchè buona parte dell'acido selenico viene ridotta a selenio; riduzione che si va accentuando rapidamente in seno al liquido e che non si arresta neppure se si filtra rapidamente e si lava su filtro con alcool ed etere. Questo precipitato, posto in essiccatore al riparo della luce, diviene sempre più rossastro, va cioè lentamente decomponendosi, tanto che dopo pochi giorni la massa è quasi per intero costituita da selenio.

(¹) Lavoro eseguito nel Laboratorio chimico centrale delle gabelle.
(²) Gutbier, Berl. Ber. 34, 2114.

Il procedimento, che nel miglior modo permette di ottenere il seleniato d' idrazina, è il seguente: Una molecola di acido selenico ($d = 1,4$) diluita con due volumi di alcool ed un'altra di idrato d' idrazina (50 %) diluita con quattro volumi di alcool, raffreddate con ghiaccio pressochè a zero gradi vengono rapidamente mescolate in recipiente immerso in ghiaccio e versando la base nell'acido in modo che questo non venga a trovarsi in presenza di un eccesso d' idrazina.

Nella salificazione la temperatura si innalza di pochi gradi e si separa un precipitato che ha peraltro tendenza a colorarsi in roseo.

Si filtra subito alla pompa e si lava su filtro ripetutamente con alcool ed etere.

Il sale così ottenuto è poco stabile anche allo stato secco; riscaldato a poco a poco su lamina deflagra e se è in grande quantità esplode violentemente svolgendo in entrambi i casi vapori di colore rossastro.

Noi non abbiamo alcun dato analitico sulla costituzione di questo sale, pur tuttavia non esitiamo a ritenere che sia un seleniato acido della seguente formola:

$$N_2H_4 . H_2SeO_4 .$$

Esso è abbastanza solubile in acqua, le sue soluzioni reagiscono fortemente acide, sono poco stabili e da incolore a poco a poco si colorano in rossiccio, mentre va separandosi un precipitato dovuto a selenio. Ciò che soprattutto ci induce a ritenere che si tratti di un sale acido è la proprietà che esso ha di dare un seleniato doppio.

Come è noto per le interessanti ricerche di Curtius e Schräder, solamente il solfato acido d' idrazina, a differenza del solfato neutro, può dare solfati doppi che corrispondono ai sali doppi ammoniacali in cui l'ammoniaca è sostituita dal gruppo N_2H_4 che funziona da monoacido.

Così mescolando soluzioni di solfato di rame e di solfato acido d' idrazina, si ottiene un precipitato cristallino bleu chiaro al quale Curtius e Schräder attribuirono la seguente formola di costituzione:

$$(N_2H_5)^2SO_4 . CuSO_4$$

ma che secondo le ricerche di uno di noi [1] va così modificata:

$$[(N_2H_5)^2SO_4 . CuSO_4]^2 + H_2O$$

Orbene la soluzione del nostro seleniato d' idrazina mescolata con una soluzione di seleniato di rame dà origine ad un precipitato che, per l'aspetto e per la minima solubilità, assomiglia in modo perfetto al solfato doppio di rame e di' idrazina.

[1] E. Rimini, Atti della Reale Accademia dei Lincei [5], 14, I, pag. 390.

Esso è abbastanza stabile; ma non in modo assoluto perchè col tempo va sbiadendo di colore tanto che dopo quindici giorni da azzurro chiaro assunse un colore che ricordava quello del carbonato di nichel.

Anche di questo prodotto non abbiamo per ora dati analitici; ma posto l'isomorfismo che esiste tra i solfati ed i seleniati, molto probabilmente esso avrà la seguente costituzione:

$$[(N_2H_5)^2 SeO_4 . CuSeO_4]^2 + H_2O .$$

È presumibile che si possano preparare altri sali doppi analoghi ai solfati doppi purchè la loro formazione sia così rapida da precedere la decomposizione della soluzione acquosa del seleniato d'idrazina. Così pure è presumibile si possano ottenere dei prodotti di addizione dei seleniati coll'idrazina, analoghi a quelli che Curtius e Schräder ottennero coi solfati.

Noi ci riserviamo di completare ed estendere queste ricerche che formeranno l'oggetto di una prossima Nota.

Fisiologia vegetale. — *Digestione e attività secretoria nell'albume di Ricino* [1]. Nota di D. BRUSCHI, presentata dal Socio R. PIROTTA.

Van Tieghem [2] per il primo osservò che gli endospermi di *Ricinus communis* separati dall'embrione all'inizio della germinazione respirano e digeriscono i loro materiali di riserva, l'aleurona e l'olio. Notò anche che questi endospermi isolati continuano a crescere fino a prendere l'aspetto di una foglia cotiledonare.

Reynolds Green più tardi [3], studiando la germinazione del seme di Ricino trova nell'albume 3 enzimi: una proteasi che idrolizza le sostanze albuminoidi, una lipasi che saponifica l'olio in glicerina e acidi grassi; infine una chimosina o presame che coagula il latte, la cui azione nel seme di Ricino è ignota. Nel seme in riposo secondo Green non v'è traccia di amido sibbene di zucchero, non però glucosio, ma probabilmente saccarosio. I suddetti enzimi nel seme in riposo sono allo stato di zimogeni e passano allo stato attivo durante la germinazione. Anche Green nota che l'endosperma è vivo poichè, staccato dall'embrione e mantenuto in condizioni simili a quelle di germinazione, presenta i medesimi cambiamenti come in presenza dell'embrione.

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisiologia del R. Istituto Botanico di Roma.

[2] Ann. d. Scienc. natur. Botan. (6), IV, pag. 180 (1876).

[3] Philos. Trans., 1887, CLXXXVIII, pag. 57; Annals of Botany, IV, pag. 383 (1890). Green e Jackson, Proc. Roy. Soc., LXXVII. pag. 69 (1905).

Nicloux [1] insieme con altri, contrariamente a quanto aveva detto Green, non trova nell'albume di Ricino una vera lipasi che saponifichi i grassi, ma la loro saponificazione dipenderebbe da azione propria del citoplasma, nel quale si differenzia una sostanza ch' egli chiama lipaseidina, la quale agirebbe in un mezzo debolmente acido con decorso simile a quello della lipasi; ma differirebbe da questa per molte proprietà.

Armstrong ha confermato [2] i dati di Nicloux, ma probabilmente la lipaseidina di Nicloux è semplicemente la prolipasi di Green che diviene attiva se riscaldata con acidi.

Mentre il ricambio materiale nell'albume di Ricino durante la germinazione è noto nelle linee principali, rimane oscura la questione dello svuotamento.

Puriewitsch [3] tentò col metodo di Hausteen [4] anche lo svuotamento degli endospermi di Ricino staccati dagli embrioni in germinazione. Egli osservò che questi endospermi crescevano, ma non cedevano nulla al liquido che li circondava, sebbene essi digerissero le loro sostanze di riserva. Perchè Puriewitsch non ottenne emissione di sostanze dell'albume isolato, mentre l'ottenne nelle medesime condizioni dagli endospermi amiliferi e cornei? Esso deve pure emettere qualcosa, giacchè vediamo i cotiledoni succhiarlo vivamente attraverso la loro epidermide che presenta tutti i caratteri di tessuto assorbente. Puriewitsch però non pensava che, in opposizione agli endospermi amiliferi e cornei, l'albume oleoso è dotato di vitalità affatto normale in tutte le sue cellule e che quindi se emissione di sostanze ci può essere, essa non accadrà che in condizioni le quali determinino una secrezione nel vero senso della parola [5]. Daechè sappiamo che gli endospermi amiliferi delle Graminacee sono costituiti in tutto o in parte di cellule morte, le quali non possono opporre ostacolo nelle sostanze disciolte che in esse si formano per l'azione di enzimi, il contrasto osservato da Puriewitsch non reca meraviglia.

La via logica da battere non è quella di Puriewitsch; si tratta piuttosto di stabilire, dal momento che l'albume di Ricino è vivo, in quali condizioni esso secerne, cioè cambia autoregolatamente la permeabilità delle sue membrane plasmiche in modo da permettere l'esosmosi di questa o quella sostanza.

Per confrontare lo svotamento dell'albume di Ricino separato dall'embrione e dai cotiledoni con l'andamento della digestione in presenza dell'embrione germinante, ho adoperato la stessa metodica applicata per le Graminacee [6].

[1] Nicloux M. e Henri V., Comptes Rendus d. soc. Biolog., 1904-1905; Urbain, Perruchon e Lançon, Comptes Rendus, 17 e 24 ottobre 1904.

[2] Proc. Roy. Soc., LXXVII, pag. 81 (1905).

[3] Jahrb. f. wiss. Botan., XXXI, 1 (1898).

[4] Flora, 1894, Supplemento, pag. 419.

[5] Cfr. Pantanelli, Annali di Botanica, III, pag. 113 (1905).

[6] Rendiconti Accademia Lincei (5), vol. XV, 2° sem. (1906).

I semi furono posti in soluzione di $CuSO_4$ al 3 °/₀ per alcuni minuti per disinfettarli esternamente, quindi, privati dell'embrione e dei cotiledoni, con arnesi sterili, s'immersero di nuovo rapidamente in $CuSO_4$ e poi si lavarono bene in acqua sterilizzata. Fatto ciò si posero gli albumi su piattaforme di gesso sterilizzate, immerse in un liquido sterile la cui composizione variava secondo l'esperienza. Gli albumi posti sulle piattaforme non venivano fissati con alcun mezzo, ma ogni metà era solamente poggiata sul gesso per la superficie interna da cui era stato staccato il cotiledone.

Terminate le esperienze, i liquidi venivano esaminati chimicamente per vedere se contenessero sostanze uscite dagli albumi; si fecero anche prove di saponificazione e di idrolisi di questi liquidi per vedere se contenessero grassi neutri o acidi grassi liberi.

Da tutte le esperienze fatte ho potuto concludere che gli endospermi di Ricino da soli, tolti a semi non germinati, non sono capaci di iniziare l'autodigestione; ben altrimenti si comportano questi albumi se la germinazione è appena incominciata. Allora essi si svuotano anche se separati dall'embrione, e menano vita autonoma elaborando, consumando, eventualmente secernendo i loro materiali contrariamente a quanto afferma Puriewitsch.

Evidentemente l'albume di Ricino per passare dallo stato di riposo allo stato di attività ha bisogno di una stimolo esercitato, a quanto pare, dall'embrione non appena è iniziato lo sviluppo. Ricevuto questo stimolo, anche se staccati dall'embrione, tenuti in condizioni simili a quelle di germinazione, gli albumi di Ricino sono capaci di accrescere e di digerire i propri materiali di riserva. Si ha diminuzione fortissima dell'aleurona e dei grassi con comparsa di amido, dapprima intorno ai nuclei, poi per tutta la cellula ed accumulo di zucchero in prossimità della parete cellulosa.

Gli albumi isolati di Ricino però non si svotano tant'oltre come quando sono in connessione con l'embrione, bensì le loro cellule muoiono con un contenuto protoplasmatico abbastanza ricco.

Siccome nella germinazione non si riscontra amido nell'albume, è da ritenersi che i primi prodotti di digestione negli albumi isolati non siano amido, bensì zucchero; il quale non essendo assorbito dall'embrione venga a sintetizzarsi in amido, per impedire l'aumento di zucchero nelle cellule oltre la concentrazione tollerabile. In seguito l'amido scomparisce di nuovo, quando l'albume ha consumato le riserve albuminoidi ed oleose.

I prodotti di decomposizione nell'autosvotamento sono lasciati uscire in parte dall'albume e si ritrovano nel liquido esterno. Infatti qui comparisce glucosio, comparisce uno zucchero non riduttore (saccarosio) in quantità ancora maggiore, poi acido fosforico, calcio e magnesio, non però liberi, ma ancora in combinazione (probabilmente organica) che viene spezzata con alcali o meglio con acido diluito a caldo. Sembra quindi che tutta la sostanza dei globoidi possa venire secreta.

L'emissione dei detti materiali durante questo svotamento accade anche nell'acqua pura, ma è notevolmente influenzata da alcune sostanze.

Così in acqua e in acido fosforico assai diluito esce più zucchero che in altre soluzioni, mentre la glicerina e l'acido acetico fanno esosmire una maggior quantità di sostanza dei globoidi, l'acido acetico forse anche un po' d'olio, per lo meno un etere grasso.

Il fosfato basico di calcio e di sodio e il carbonato d'ammonio, che dovrebbero favorire l'uscita di etere grasso per la loro azione emulgente e saponificatrice, determinano invece una secrezione minore che la glicerina o i detti acidi.

Qui sorgono numerose questioni, dirette a stabilire le condizioni di secrezione da parte di questi endospermi oleosi, dalle quali dipenderà la nutrizione dell'embrione e che potrebbero condurre a schiarire il problema della diosmosi e del trasporto dei grassi; e spero di potermene occupare ancora. Per ora rimane stabilito che l'endosperma oleaginoso di Ricino si svota isolato dall'embrione solamente dopo che ha ricevuto da questo lo stimolo a vuotarsi, e allora esso però non solo si vuota benissimo, ma cede all'ambiente una piccola parte dei suoi contenuti, e che questa secrezione è favorita specialmente dalle sostanze che hanno parte nel ricambio dell'endosperma medesimo, quali l'acido fosforico, l'acido acetico e anzitutto la glicerina.

Con queste e colle precedenti ricerche, essendo riuscito a stabilire che nelle graminacee la vitalità delle cellule amilifere dell'albume è mantenuta soltanto in piccolo grado in quei serbatoi che contengono una maggiore quantità d'albumina, mentre l'albume ricco di proteina del Ricino è vivo e vegeta, ritengo che l'assenza o la presenza di vitalità negli albumi dipenda dalla qualità dei materiali di riserva e relativamente dalla natura degli enzimi necessarii alla loro trasformazione in prodotti assimilabili.

Così nei serbatoi essenzialmente amiliferi, in cui si ha una sostanza morta, l'amido, per principale materiale di riserva, la quale per semplice idrolisi può dare un ottimo materiale assimilabile, il glucosio, non è necessario che il serbatoio conservi la vitalità delle sue cellule; tanto più che può esistere in esse un pro-enzima, che si conserva dopo la morte delle cellule, forse in grazia della sua costituzione chimica, che si allontana notevolmente da quella delle sostanze albuminoidi, di cui è costituito il protoplasma vivo.

Invece negli endospermi oleosi (Ricino), il cui materiale di riserva sono l'olio e l'albumina, è necessaria la conservazione della vitalità: 1° perchè l'olio nel seme in riposo non esiste come tale nella massa dell'albume, ma bensì è così intimamente combinato con il protoplasma, che è necessaria l'attività di questo per separarnelo; 2° perchè, avvenuta pure la separazione del grasso dal protoplasma, esso non è assimilabile in questo stato che in piccola quantità dall'embrione, e si deve decomporre in acidi grassi liberi e

glicerina. L'enzima, la lipasi, che accelera questa saponificazione è per la sua costituzione assai affine alle albumine del protoplasma, e si altera rapidamente nella cellula morta. Lo stesso dicasi delle proteasi necessarie per la decomposizione delle proteine di riserva.

Seconda ragione per cui i serbatoi essenzialmente amiliferi non hanno bisogno per vuotarsi della vitalità delle proprie cellule, è quella della quantità di energia che è immagazzinata nelle sostanze del serbatoio stesso.

L'amido essendo un composto assai complesso, e relativamente ricco di ossigeno ha in sè l'energia per scomporsi con semplice idrolisi fino ad un composto molto più semplice direttamente assimilabile quale è il glucosio; mentre negli albumi oleosi, il cui olio si è con l'aiuto della lipasi decomposto in acido grasso e glicerina, nè l'acido grasso, nè la glicerina, possono alimentare direttamente la piantina crescente, ma devono essere trasformati in sostanze più complesse per essere assimilati, ed a ciò è necessaria dell'energia.

Così l'acido grasso che è relativamente povero di O si ossida in aldeidi e zuccheri per l'attività respiratoria della cellula, e la glicerina deve pure chiedere un po' d'energia alla respirazione del grasso per condensarsi in zucchero.

Ora, è noto che la respirazione dei grassi è possibile solo in cellule vive.

Infatti i semi con endospermi amiliferi germinano in ambiente privo di O, perchè ricavano energia dalla respirazione intramolecolare dei carboidrati, mentre i semi ricchi d'olio e di albumina non germinano in mancanza d'aria, anzi perdono anche la germinabilità.

Egualmente vediamo che, anche in uno stesso albume, sono morte le cellule il cui materiale di riserva è unicamente l'amido o l'emicellulosa, mentre si mantengono ancora vive le cellule che contengono anche una certa quantità d'albumina: porzione cornea glutinosa (frumentone).

Adunanza dell'Associazione internazionale delle Accademie tenutasi a Vienna dal 30 maggio al 1° giugno 1906.

Il Socio G. Dalla Vedova, incaricato dalla Presidenza dell'Accademia di rappresentare i Lincei, insieme col Socio I. Guidi, nelle riunioni del Comitato dell'Associazione Internazionale delle Accademie del 1906, riferisce sui lavori compiuti:

Ho l'onore di presentare all'Accademia il rendiconto delle adunanze tenute in Vienna dal 30 maggio al 1° giugno p. p. dal « Comitato » dell'*Associazione internazionale delle Accademie* (1); adunanze nelle quali l'Acca-

(1) *Internationale Assoziation der Akademien: Bericht über die Tagung des Ausschusses der Internationalen Assoziation vom 30. Mai bis 1. Juni 1906 in Wien,* Vienna Hof- u. Staatsdruckerei, 1906, pag. 26.

demia nostra era rappresentata da due delegati, cioè dal Socio I. Guidi per la classe di scienze morali e da me per la classe di scienze fisiche.

Questo rendiconto reca i verbali ufficiali delle varie sedute, il cui duplice oggetto fu: 1° di esporre lo stato presente dei lavori commessi alle parecchie commissioni già costituite od approvate dall'Associazione stessa per la trattazione di argomenti speciali; 2° di studiare in via preliminare i nuovi bisogni e le nuove proposte da sottoporsi a discussione e deliberazione nell'Adunanza plenaria triennale che si terrà a Vienna nell'anno venturo. In questa Adunanza plenaria si procederà pure, come di regola, alla designazione dell'Accademia, cui sarà rimessa la cura e la presidenza dell'Associazione internazionale per il triennio 1907-08, 1908-09, 1909-10.

Nella prima seduta del Comitato il presidente prof. Suess riferì sul lavoro del Comitato centrale dell'Associazione e sulle proposte a questo pervenute dopo l'ultima conferenza:

un'altra Accademia domandò di essere accolta nell'Associazione internazionale, cioè l'Imperiale Accademia delle Scienze di Tokio; e il Comitato deliberò di accettare da parte sua l'aggregazione, salvo a chiederne per iscritto il gradimento a tutte le Accademie consociate;

si confermò nella misura usata il contributo annuo delle Accademie all'Associazione fino alla prossima Adunanza plenaria;

si deferì ad una commissione eletta fra i presenti di studiare le norme da osservarsi nei rapporti delle singole commissioni speciali coll'Associazione, e di presentare le sue proposte alla seduta prossima.

Questa Commissione riferì infatti nell'ultima adunanza generale del Comitato, tenuta il 1° giugno p. p., presentando due emendamenti, l'uno al § 12, l'altro al § 4 del vigente Regolamento dell'Associazione. Il Comitato deliberò all'unanimità di proporre l'approvazione degli emendamenti all'Adunanza plenaria dell'anno venturo.

Il giorno 30 maggio si tennero due sedute di classe. Nella classe di scienze fisiche, matematiche e naturali, sulla quale soltanto tocca a me di riferire:

si diedero informazioni intorno ai lavori della *commissione speciale per ricerche sul cervello* e intorno alle norme da questa sancite per regolare il suo lavoro e i suoi rapporti coll'Associazione internazionale;

si riferì sulle modificazioni al Regolamento dell'Associazione internazionale proposte dalla *commissione degli studî sismici* nel Congresso di Francoforte dell'ottobre 1904 e si approvò all'unanimità di raccomandare all'Adunanza plenaria dell'anno venturo l'accettazione di queste proposte;

si approvò a maggioranza di raccomandare alla detta Adunanza plenaria la proposta della Società Reale di Londra di nominare una *commissione per l'unificazione della nomenclatura delle varie parti della superficie lunare*;

si approvò, all'unanimità dei votanti, con un'astensione, di chiedere alla Adunanza plenaria, in conformità ad una proposta della Società Reale di Londra, la nomina di uno dei tre membri del comitato esecutivo dell'*Unione internazionale per le ricerche solari*; e d'invitare la Società Reale di Londra a modificare la prima parte della sua proposta, che l'Associazione delle Accademie voglia « aderire » alla detta Unione internazionale per le ricerche solari;

si approvò all'unanimità di presentare nell'anno venturo anche la proposta dell'Accademia delle Scienze di Parigi di *fondare in diversi punti del globo stazioni meteorologiche coordinate*, colla raccomandazione che l'Adunanza plenaria internazionale accetti d'intervenire presso i varî Governi, perchè questi a loro spese provvedano a fondare nei rispettivi paesi le stazioni indicate dall'Accademia di Parigi.

MEMORIE
DA SOTTOPORSI AL GIUDIZIO DI COMMISSIONI

L. Marini. *Studio degli areometri per la misura della densità dell'acqua di mare*. Prsentata dal Socio E. Millosevich.

PERSONALE ACCADEMICO

Il Presidente Blaserna comunica che, in risposta al telegramma di felicitazione inviato a S. A. R. il Duca degli Abruzzi per la sua ardita ascensione del Ravenzori, il Duca ringraziava l'Accademia col seguente telegramma:

Presidente Accademia Lincei — Roma.

Grazie felicitazioni inviatemi che specialmente apprezzo.

Luigi Savoia.

Il Presidente Blaserna annuncia che inviarono ringraziamenti per la loro recente elezione, i Soci nazionali: Cuboni, Nasini, Stefani; i Corrispondenti: De Lorenzo, Di Legge, Giglioli, Lo Bianco, Piutti; i Soci stranieri: Eriksson, Fischer, Gill, Michelson, Ramon y Cajal, Warming.

Il Presidente dà il triste annunzio della morte del Corrispondente professore Ernesto Cesàro, mancato ai vivi il 12 settembre 1906, il quale faceva parte dell'Accademia sino dal 18 luglio 1895; e del Socio straniero prof. Luigi Boltzmann, morto il 5 settembre 1906, il quale apparteneva all'Accademia sino dal 26 agosto 1895.

Il Presidente Blaserna legge poscia la seguente Commemorazione del Socio Boltzmann:

« *Signori*,

« È una grave perdita che l'Accademia e la scienza hanno fatto, colla morte improvvisa dell'illustre nostro Socio straniero prof. Luigi Boltzmann, avvenuta il 5 settembre p. p.

« Luigi Boltzmann, dopo la morte di Kirchhoff e di Helmholtz, era considerato come il primo fisico teoretico della Germania.

« Egli lascia un numero enorme di lavori, tanto nel campo sperimentale quanto in quello matematico. Le principali sue indagini sperimentali sono dirette a verificare la teoria magnetica della luce di Maxwell, teoria di cui, fra i primi tedeschi, egli divenne fervente fautore e divulgatore. Le sue determinazioni delle costanti dielettriche di alcuni gas e dello zolfo cristallino sono condotte da maestro. Da concetto consimile sono ispirate le sue ricerche sui raggi elettromagnetici. Anche i suoi lavori sulle vibrazioni delle canne, fatti in unione al prof. Töpler, meritano particolare menzione.

« Ma dove egli si fece specialmente ammirare, fu nel campo teoretico. Egli maneggiava lo strumento matematico con singolare perizia e si manteneva in pari tempo in stretto contatto col significato fisico delle sue speculazioni. Sono rimarchevoli i suoi lavori sul secondo principio della Termodinamica e sull'Entropia, nei loro rapporti colla teorica cinetica. Con tale argomento egli incominciò la sua vita scientifica e non se ne staccò più. E vanno ricordate anche le sue ricerche teoriche sulla elettro- e magnetostrizione, sulla elasticità susseguente, sull'effetto Hall, sulla termoelettricità e sulle oscillazioni hertziane.

« Luigi Boltzmann fu fautore convinto del concetto atomico-molecolare e lo difese con la più grande vivacità, specialmente contro l'illustre fisico prof. Mach, il quale dalla sua cattedra di storia della filosofia a Vienna insegnava la continuità della materia. Le sue lezioni sulla teoria cinetica dei gas sono ormai un lavoro classico. Anche i suoi libri sulla teoria di Maxwell e sulla Meccanica sono rimarchevoli per profondità di vedute e per la loro novità.

« Tenne delle conferenze originalissime e piene di brio, e come insegnante fu sempre di rara efficacia. Notevolissimo polemista, era molto temuto nei Congressi, ove lo si vide con meravigliosa rapidità afferrare subito una questione nuova e scoprirne il lato debole.

« Luigi Boltzmann nacque a Vienna il 20 febbraio 1844; fu, sotto la direzione di Stefan, assistente all'Istituto fisico di quella città nel 1867, poi professore di fisica teoretica a Gratz nel 1869, di matematica a Vienna nel

1873, poscia di fisica sperimentale a Graz nel 1876; passò poi a Monaco nel 1889, ritornò a Vienna nel 1894, andò a Lipsia nel 1900, per restituirsi nuovamente a Vienna nel 1902 ove rimase fino al giorno della sua morte.

« Appartenne alla nostra Accademia fin dal 1895, come Socio straniero.

« Come la sua carriera anche la sua vita intellettuale e morale fu mossa e singolare. E furono appunto queste singolarità che lo trassero a fine violenta.

« Fu uomo di alta mente, che padroneggiava con uguale facilità le più alte ed astruse concezioni fisiche, le finezze dell'alta analisi, le difficoltà sperimentali in campi fino allora non coltivati; egli maneggiava la penna in modo vibrato e tutto suo. Era pure un eccellente musicista.

« E se anche, nella straordinaria sua produttività, non rimarranno acquisiti alla scienza tutti i suoi concetti, è certo che il suo nome apparirà sempre con una aureola di luce vivissima, che le ombre non riusciranno ad offuscare. Tale è l'uomo che abbiamo perduto ».

Per le disposizioni dell'art. 6° dello Statuto accademico, e per compiuto sessennio di carica dei Soci Cerruti e Grassi, la Classe procede alla elezione del Segretario e del Segretario aggiunto. Il risultato della votazione è il seguente:

Elezione del Segretario: Votanti 16. Millosevich voti 13; Grassi 2; schede bianche 1. Eletto Millosevich.

Elezione del Segretario aggiunto: Votanti 16. Grassi voti 13; Strüver 2; Pirotta 1. Eletto Grassi.

La Classe deliberò inoltre all'unanimità un voto di ringraziamento al Segretario uscente senatore prof. Cerruti, che per tanti anni e con tanto zelo prestò l'opera sua efficace a vantaggio dell'Accademia.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario Cerruti presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle inviate dai Corrispondenti Berlese, Pascal, Rajna, dai Soci stranieri Helmert, Pflueger e dal prof. Hellmann. Richiama inoltre l'attenzione della Classe sui volumi 17° e 18° delle *Opere di Galileo Galilei*, sul tomo 4° delle *Opere matematiche di F. Brioschi* e sul vol. 5° contenente i *Risultati scientifici della spedizione polare norvegese, 1893-1896*.

Il Socio Koerner, per incarico del Ministero di Agricoltura a Bruxelles, fa omaggio di una pubblicazione relativa alla partecipazione del Belgio all'Esposizione di Milano.

CORRISPONDENZA

Il Segretario Cerruti dà conto della corrispondenza relativa al cambio degli Atti.

Ringraziano per le pubblicazioni ricevute:

La R. Accademia delle scienze di Lisbona; l'Accademia delle scienze di Nuova York; la R. Accademia irlandese di Dublino; la Società Reale di Londra; la Società Reale di Vittoria; la Società fisico-medica di Erlangen; la Società zoologica di Tokyo; le Società geologiche di Manchester e di Ottawa; il Museo Britannico di Londra; il Museo di storia naturale di Nuova York; l'Istituto Smithsoniano di Washington; la Reale Scuola Navale di Genova; gli Osservatorî di S. Fernando e di Uccle e l'Università di Cambridge.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

presentate nella seduta del 4 novembre 1906.

Albertotti G. — Contributo allo studio di una forma benigna di Cheratomicosi aspergillina. (Memoria presentata alla R. Accad. di Scienze, Lett. ecc. in Modena, 30 giugno, 1906). Modena, 1906. 4°.

Associazione fra gli utenti di caldaie a vapore nelle Provincie Napoletane. Rendiconto della settima riunione dei delegati delle Associazioni italiane. Napoli, 1906. 8°.

Bassani F. e Galdieri A. — Sulla caduta dei proietti vesuviani in Ottaiano durante l'eruzione dell'aprile 1906. (dai Rend. della R. Accad. delle sc. fis. e mat. di Napoli, fasc. 7° e 8°, 1906). Napoli, 1906. 8°.

Battaglia M. — Tripanosoma Vespertilionis. (Ricerche fatte nel Labor. di Anatomia normale nella R. Univ. di Roma. Vol. XII, fasc. 1°). Roma, 1906. 8°.

Berlese A. — Monografia del genere « Gamasus » Latr. (dal Redia. Vol. III, fasc. 1°). Firenze, 1906. 8°.

Berlese A. — Sopra un'anomalia negli organi sessuali esterni femminei di *Locusta viridissima* L. (Dal Redia. Vol. III, fasc. 2°). Firenze, 1906. 8°.

Bilancioni G. — Di un reperto di midollo osseo in un polmone di coniglio. (dallo Sperimentale, Archivio di Biol. norm. e patol.). Roma, 1906. 8°.

Bilancioni G. — Sulla funzionalità e sullo stato anatomico delle ghiandole salivari in alcune infezioni acute. (Atti della Clinica Oto-rino-laringoiatrica della R. Univ. di Roma, 1906). Roma, 1906. 8°.

Brioschi F. — Opere matematiche. Tomo quarto. Milano, 1906. 4°.

Cabreira A. — Sur les Polynômes dérivés. (Mémoire présenté à l'Acad. des Sciences etc. de Toulouse). Toulouse, 1906. 8°.

Castelfranco P. — Nuove indagini nelle palafitte varesine. (dal Boll. di Paletnologia ital. Anno XXXII, n°. 1-5). Parma, 1906. 8°.

Cheeseman F. T. — Manual of the New Zealand Flora. N. Zealand, 1906. 8°.

Eiffel G. — Les observations météorologiques du Weether Bureau de Washington. (Bull. de la Soc. Astron. de France). Paris, 1906. 8°.

Escard J. — Le carbone et son industrie. Paris, 1906. 8°.

Esposizione universale di Milano — Regno del Belgio — Gruppo dell'Agricoltura. Lovanio, 1906. 8°.

Galdieri A. — Di una sabbia magnetica di Ponza. (Rend. della R. Accad. delle sc. fis. e mat. di Napoli, fasc. 4°, 1906). Napoli, 1906. 8°.

Galdieri A. — Sul Tetracarpon O. G. Costa di Giffoni nel Palermitano. (Rend. della R. Acc. delle Scienze fis. e mat. di Napoli, fasc. 5° e 6°, 1906). Napoli, 1906. 8°.

Galilei G. — Le opere. Edizione naz. Vol. XVII e XVIII. Firenze, 1906. 8°.

Gaudry A. — Fossiles de Patagonie. Étude sur une portion du monde antarctique. (Annales de Paléontologie, publ. sous la direction de M. Baule, 1906, fasc. III). Paris, 1906. 4°.

Gill D. — Report on the Boundary Survey between Britisch Bechuanaland and German S. W. Africa, executed by Laffan, Wettstein and Doering, under the direction of.... Berlin, 1906. 4°.

Guerrini G. — Di una proprietà meccanica del mussolo che si può chiamare *Potenza.* (dallo Sperimentale. Arch. di Biologia normale patologica. Anno LX, fasc. III). Napoli, 1906, 8°.

Guerrini O. — Sulla funzione dei muscoli degenerati III, IV. (dallo Sperimentale, Archivio di Biologia norm. e patol. LX, fasc. IV). Napoli, 1906. 8°.

Harward College Observatory — Telegraphic Cipher Code. Gerrish System. Cambridge, 1906. 8°.

Hellmann G. — Die Niederschläge in den Norddeutschen Stromgebieten. In drei Bänden. Berlin, 1906. 8°.

Helmert v. F. R. — Die Grösse der Erde Erste Mittheilung. (Sitzungsb. d. K. Pr. Akad. d. Wissensch.).

Henriksen G. — Sundry geological Problems. Christiania, 1906. 8°.

Institute (Die physikalischen) der Universität Göttingen. Festschrift im Anschlusse an die Einweihung der Neubauten am 9. Dezember 1905. (Herausg. v. d. Göttinger Verein, zur Ford. der angewandten Physik und Mathem.). Leipzig und Berlin, 1906. 4°.

Jatta A. — Lichenes luti in Chili a. eb. G. I. Scott-Elliot, quos determinavit A. Jatta. (dal Malpighia. Ann. XX). Genova. 1906. 8°.

Largaiolli V. — Diaphanosoma brachyurum Liév. var. tridentinum mihi. (Sonderabd. aus dem Arch. für Hydrobiol. und Planktonkunde Bd. I. 1906). Stuttgart, 1906. 8°.

Largaiolli V. — Le Diatomee del Trentino. (dal Tridentum, fascicolo VIII, IX, X.

Largaiolli V. — Ricerche biolimnologiche sui laghi Trentini. I. il Lago di Lavarone. (Riv. mensile di pesca. Anno VIII, II, 1, z. 3). Milano. 1906. 8°.

Molteni P. — Il Termo. Metallo che sta prima dell'Uranio e del Radio. Sesto S. Giovanni, 1906. 8°.

Nansen F. — The Norwegian North Polar Expedition, 1893-1896. Scientific Results. London, 1906. 4°.

Orlando P. — Comitato pro Roma Marittima. Lettera aperta si Signori Senatori del Regno. Roma, 1906. 8°.

Paola G. (di) — Fenomeni elettrici nella eruzione del Vesuvio dell'aprile 1906. (Dal Boll. della Soc. di Naturalisti in Napoli, Vol. XX). Napoli, 1906. 8°.

Pascal E. — Sopra una proprietà dei determinanti Wronskiani. (Accad. R. delle Sc. di Torino, 1805-1906). Torino. 1906. 8°.

Pascal E. — Sulle matrici formate cogli elementi di un sistema covariante. (Atti del R. Ist. Veneto di scienze ecc. T. LXV. P. 2ª). Venezia, 1906.

Pflüger E. — Die Ausführungsbestimmungen zum Reichsfleischbeschaugesetz vom 30. Mai 1902, betreffend den Nachweis des Pferdefleisches, müssen schleunigst geändert werden. (Physiol. Labor. in Bonn). Bonn, 1906. 8°.

Piette E. — VII Classification des sédiments formés dans les cavernes pendant l'*âge du renne*. (Extr. de l'Anthropologie, XV, aprile 1904). Paris, 1904. 8°.

Piette E. — Conséquences des mouvements sismiques des régions polaires. Angers, 1902. 8°.

Piette E. — Études d'Ethnographie préhistorique; VI. - Notions complémentaires sur l'Asylien. (Extr. de l'Anthropologie, XIV, Déc. 1903). Paris, 1904. 8°.

Ponzio F. — Avvelenamento da sublimato per la via vaginale; Ricerche sperimentali. Messina, 1906. 8°.

Rajna M. — Sulle condizioni dell'Osservatorio della R. Università di Bologna e idee fondamentali per il progetto di una nuova specola, da stabilirsi sulla collina dell'Osservanza presso Bologna. Bologna, 1906. 8°.

Report (Preliminary) of the State Earthquake Investigation Commission. s. l. 1906. 8°.

Società Italiana per la fabbricazione di prodotti azotati ecc. Appendice n. 111. Risultati di alcune prove di concimazione con Calciocianamide. Roma, 1906. 4°.

Sorauer P. — Experimentelle Studien über die mechanischen Wirkungen des Frostes bei Obst-und Waldbäumen. (Zeitsch. für wissensch. Landwirtschaft

und Archiv des K. P. Landes-Oekonomie Kollegiums). Berlin, 1906. 8°.

Stefanoni L. — La radiotelegrafia, l'inchiesta sulla Marina e una scommessa contro il telegrafo Marconi. Roma, s. a. 8°.

Tognoli G. — Sulle forme differenziali a variabili, alcune dipendenti, altre indipendenti. (Annali di Mat. pura ed appl.). Milano, 1. a. 4°.

Trabajos del Laboratorio de investigaciones biologicas de la Universidad de Madrid. (Continuacion de la Revista trim. microgr.). Tomo I-IV. Madrid, 1902-06. 8°.

Vivanti G. — Elementi della teoria delle funzioni poliedriche e modulari. (Manuale Hoepli). Milano, 1906. 16°.

Waard C. (de) — De uitvinding der Verrekijkers. Eine bijdrage tot de beschavingsgeschiedenis. S. Gravenhage, 1906. 8°.

Warming E. — Dansk Plantevaekst. I. Strandvegetation. Köbenhavn og Kristiania, 1906. 8°.

V. C.

PERSONALE ACCADEMICO

PRESENTAZIONE DI LIBRI

CORRISPONDENZA

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 4 novembre 1906.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

MEMORIE DA SOTTOPORSI AL GIUDIZIO DI COMMISSIONI

(*Segue in terza pagina*)

(*) Questa Nota verrà pubblicata in un prossimo fascicolo.
(**) Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle Memorie.

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Pubblicazione bimensile. *Roma 18 novembre 1906.* N. 10.

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 18 novembre 1906.

Volume XV.° — Fascicolo 10°

2° Semestre.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 8 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei · qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz' altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell' art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all' autore. - *d*) Colla semplice proposta dell' invio della Memoria agli Archivi dell' Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall' art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica nell' ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L' Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto è messa a carico degli autori.

// RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 18 novembre 1906.

F. D'Ovidio Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *Sesta nitrobijodobenzina.* Nota del Socio G. Körner e del dott. Contardi.

A completare la serie delle nitrobijodobenzine mancava ancora quella che risponde alla formola:

I

I

NO_2

In una Nota precedente (Rend. Acc. Lincei, XV, serie 5ª, 1° sem., fasc. 10) abbiamo mostrato che nitrando ortotibromobenzina si formano contemporaneamente i due isomeri:

Br

Br

NO_2

e

Br

Br

NO_2

Nella nitrazione della ortobijodobenzina non si riuscì invece che ad avere un sol derivato nitrico (Rend. Ist. Lombardo, serie 2ª, vol. XIX, fasc. 15 e 16, Körner e Wender) fondente a 112°,5 e al quale spetta la formola:

I

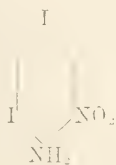
I

NO_2

Noi abbiamo applicato la stessa reazione, di cui ci servimmo per la preparazione sintetica della nitrobibromobenzina 1. 2. 3., per ottenere la bijodonitrobenzina corrispondente. A tale scopo si sciolsero gr. 10 di nitroamidosolfonato di bario in gr. 300 di acqua e la soluzione venne trattata colla quantità calcolata di solfato potassico (una molecola di solfato potassico per una molecola di sale di bario): il liquido, filtrato per separarlo dal solfato baritico precipitato, venne trattato con cc. 20 di acido cloridrico concentrato e gr. 1.4 di jodato potassico.

Si riscaldò il tutto a 80° circa, indi poco a poco si aggiunse una soluzione di gr. 4 di jodio in cc. 3 di potassa al 25 %. Il sale potassico jodurato risultante si separa dal liquido acquoso trasformandolo nel corrispondente sale baritico per aggiunta della quantità calcolata di cloruro baritico. Per raffreddamento si deposita una sostanza cristallizzata in lamine giallo-arancio splendenti.

Assai difficilmente si può liberare l'acido allo stato puro dal suo sale di bario; occorre impiegare acido solforico della concentrazione del 20 % in quantità calcolata e riscaldare la miscela a bagno maria per parecchie ore. L'acido libero si presenta in aghi microscopici raccolti in mammelloni di color giallo chiari. È estremamente solubile nell'acqua.

Non si può togliere il gruppo solforico in questo acido così facilmente come nel caso dell'acido nitroamidobromo-solfonico, perchè tanto per riscaldamento con acido solforico diluito, come con quello concentrato a 60° Bé., succede una decomposizione molto più profonda. Una parte del prodotto perde lo jodio e il gruppo solfonico e vi si sostituiscono due atomi di idrogeno, trasformandosi in tal modo la sostanza in ortonitroanilina, mentre un'altra parte si trasforma nella bijodonitroanilina:

una piccola quantità dell'acido perde solo il gruppo solfonico ed al suo posto si sostituisce un atomo di idrogeno.

Abbiamo ottenuto il miglior rendimento sospendendo il sale baritico in un grande eccesso di acido solforico a 60° Bé. e, riscaldando a bagno d'olio a 120°-130° per circa tre ore. Il prodotto della reazione venne versato in acqua. La parte solida separatasi raccolta ed essiccata venne estratta con alcool bollente. Per raffreddamento la soluzione alcoolica deposita sottili aghi di color giallo-arancio che, ricristallizzati, fondono a 152°.

Le acque madri alcooliche evaporate e separate per quanto è possibile

dà questo prodotto vengono, dopo eliminato completamente l'alcool, distillate in corrente di vapor acqueo.

Nel distillato passa una sostanza giallo-rossa, che, raccolta e cristallizzata dall'alcool, si presenta in aghi o scagliette rosso-arancio fondenti a 122°.

La prima sostanza fondente a 152°, che all'analisi ha dimostrato essere una bijodonitroanilina, per sostituzione del gruppo amidico con un atomo di idrogeno, dà la bijodonitrobenzina già nota fondente a 104°.4, alla quale spetta la formola:

I I

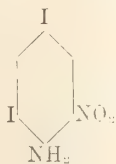
NO_2

La seconda sostanza, fusibile a 122°, che dai dati analitici risulta essere una jodonitroanilina, per identica sostituzione dà la metanitrojodobenzina fondente a 35°-36°.

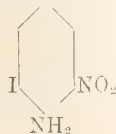
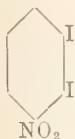
Perciò alla prima bijodonitroanilina spetterà la formola:

I

I NO_2

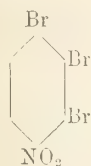
NH_2

e alla seconda jodonitroanilina la formola:

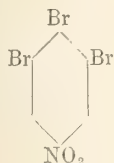
I NO_2

NH_2

Nitrobijodobenzina 1. 2. 3. Sostituendo con un atomo di iodio il gruppo amidico nella nuova jodonitroanilina sopradescritta, passando attraverso il diazocomposto, si ottiene la nitrobijodobenzina:

Essa si presenta, se cristallizzata dall'alcool, in lunghi aghi, marcatamente più verdognoli degli altri isomeri, raccolti in fasci. Fonde a 110°.2. È discretamente solubile in alcool, ed in etere acetico. Distilla difficilmente con vapor acqueo.

Chimica. — *La sesta nitrotribromobenzina ed alcuni suoi derivati.* Nota del Socio G. Körner e del dott. Contardi.

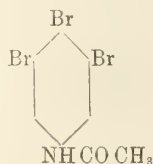
Delle sei nitrotribromobenzine previste dalla teoria, l'unica non ancora conosciuta era quella alla quale spetta la formola di struttura:

Br
Br
Br
NO_2

Fino dall'anno 1874 (Körner, Gaz. chimica, IV, 421) era stato notato che, per azione dell'acido nitrico sulla tribromobenzina 1. 2. 3., con ogni probabilità insieme alla tribromonitrobenzina

Br
Br Br
NO_2

doveva essersi formato il secondo nitroderivato isomero, ma allora esso non potè essere isolato ed identificato per mancanza di materiale.

Gli esperimenti che andremo descrivendo sono diretti alla preparazione sintetica della nuova nitrotribromobenzina, onde, conosciutine i caratteri e le proprietà, poterla isolare dalla miscela.

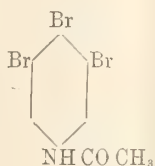
Preparazione della tribromoacetanilide

Br
Br Br
$NHCOCH_3$

In questa preparazione venne applicata, alla bibromoacetanilide simmetrica, la reazione che servì per trasformare la metabromacetanilide nella bibromacetanilide:

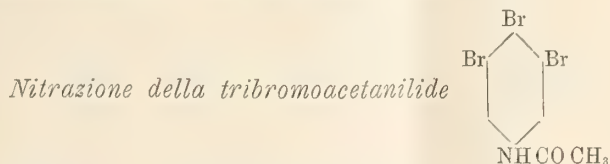
Br
Br
$NHCOCH_3$

la quale fu da noi preparata in notevoli quantità per essere trasformata poi in ortobibromobenzina (Rend. Acc. Lincei, vol. XV, 1° sem. 1906, pag. 526). Si sciolsero gr. 50 di bibromoacetanilide simmetrica p. f. 230° in gr. 170 di acido acetico concentrato, la soluzione scaldata a 60° venne trattata con cc. 9 di bromo sciolto in cc. 50 di acido acetico. La reazione incomincia subito, agitando si svolge acido bromidrico, ma la trasformazione non è completa se non dopo parecchi giorni, ed è accelerata, se la miscela è lasciata esposta al sole e viene di frequente agitata.

Scoloratasi completamente la soluzione acetica, la massa si versa in molta acqua fredda, si raccoglie il precipitato su filtro, si lava e si essicca. Dopo tre cristallizzazioni dall' alcool, in cui è poco solubile, si ottiene la tribromoacetanilide

Br
Br Br
$NHCOCH_3$

assolutamente pura e scevra da tetrabromoacetanilide, che in tracce si forma nella reazione. Essa è, come è noto, poco solubile nell' alcool e nell' etere; e da questo ultimo solvente, per lenta evaporazione di una soluzione satura a freddo, si può avere in sottilissimi e lunghi aghi bianchi, dello splendore del raso, fusibili a 255°-256°. Disacetilata per ebullizione con potassa alcoolica, la tribromoanilina risultante col nitrito di etile a caldo sotto pressione di circa 60 cm. di mercurio, dà come era da prevedersi, la tribromobenzina 1. 2. 3; questo fu anzi il metodo di preparazione da noi seguito per avere discrete quantità di tale tribromobenzina.

Nitrazione della tribromoacetanilide

Br
Br Br
$NHCOCH_3$

Si sciolsero gr. 50 della sopracitata tribromoacetanilide, in 200 cc. di acido solforico d. 1.8, e mantenendo fredda la soluzione si aggiunsero poco a poco gr. 8 di acido nitrico d. 1.54, sciolti in 50 cc. di acido solforico puro concentrato. La miscela, lasciata a sè per circa un' ora, venne in seguito versata su ghiaccio finamente diviso.

La massa solida separatasi, raccolta su filtro e lavata, venne cristallizzata due volte da alcool, ed in seguito dal benzolo; la sostanza da entrambi i solventi si separa in aghi quasi bianchi; dall' etere etilacetico per lenta evaporazione la si può avere in prismi piccoli raggruppati in mammelloni bianchi, fusibili a 229°-230°.

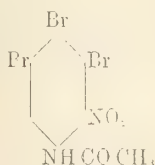
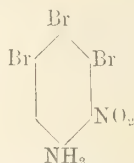
La determinazione dell' azoto ha dato:

Sostanza impiegata . . . . gr. 0.2384
Azoto cc. 14 $t^o = 18$ h^m a $0^o = 760$
Trovato . . . . N % 6.9
Calcolato per $C^8 H^5 O^3 N^2 Br^3$ N % 6.7

Dato il punto di partenza, essendo entrato, come dimostra l' analisi, un solo gruppo nitrico, per questa nitrotribromoacetanilide non è teoricamente possibile che la formola di struttura:

Br
Br Br
NO_2
$NHCOCH_3$

Tribromonitroanilina

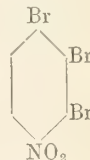
Br
Br Br
NO_2
NH_2

Se si scioglie la sopradescritta nitrotribromoacetanilide in acido solforico concentrato, e la soluzione si mantiene a 100° per due ore (non si può in questo caso operare la disacetilazione a temperatura superiore a 100° perchè la sostanza reagisce coll' acido sorforico caldo decomponendosi) e si versa indi la soluzione solforica in acqua fredda, si ottiene un prodotto giallo pulverulento che, cristallizzato due volte dall' alcool, fonde a 134°.

La determinazione dell'azoto ha dato:

Sostanza impiegata . . . . gr. 0.2055
Azoto cc. 13 $t^o = 20$ h^m a $0^o = 750$
Trovato . . . . N % 7.50
Calcolato per $C_6 H_3 O_2 N_2 Br_3$ N % 7.46

La nitrotribromoanilina ottenuta si presenta, se cristallizzata da alcool, in aghi giallo arancio; da una soluzione satura a freddo nell' etere acetico si ottiene, per lenta evaporazione del solvente, in aghi sottili giallo-rossi splendenti, e raccolti in ciuffi.

Nitrotribromobenzina

Br
Br
Br
NO_2

Sostituendo al gruppo amidico della nitrotribromoanilina fondente a 134° un atomo di idrogeno si ottiene la nitrotribromobenzina ancora mancante nella

serie. Tale sostituzione avviene abbastanza facilmente sciogliendo l'anilina in alcool assoluto, e riscaldando la soluzione alcoolica sotto pressione di circa 60 cm. di mercurio, in presenza di nitrito di etile.

Il prodotto della reazione, evaporato l'alcool, viene purificato, distillandolo in corrente di vapore.

Nel distillato si ha una sostanza cristallina bianca, che cristallizzata dall'alcool si fonde a 85°.4.

La determinazione dell'azoto ha dato:

Sostanza impiegata . . . . gr. 0.2664
Azoto cc. 9.2 $t^\circ = 14$ $h^m = 750$
Trovato . . . . N °/₀ 4.02
Calcolato per $C_6H_2O_2NBr_3$ N °/₀ 3.88

Proprietà. La nuova tribromonitroanilina è discretamente solubile nell'alcool, molto più a caldo che a freddo; e tanto per raffreddamento, come per lenta evaporazione di una soluzione satura a freddo, si separa da questo solvente in aghi sottili, leggermente verdognoli, dello splendore del raso. È pure facilmente solubile nel benzolo, nell'etere acetico, nell'etere etilico, ma da tutti questi solventi non siamo riusciti ad ottenerla in cristalli misurabili; distilla assai difficilmente col vapor acqueo e sublima a stento.

Azione dell'ammoniaca alcoolica
sopra la nitrotribromobenzina 1. 2. 3. 4.

Riscaldata la nuova nitrotribromobenzina (gr. 5) in tubo chiuso, con ammoniaca alcoolica (cc. 45) alla temperatura di 145°, (a 100° non reagisce) e mantenendo il tubo a tale temperatura per due o tre ore, per raffreddamento della soluzione si separa una sostanza cristallizzata in aghi piatti di color giallo oro. Evaporato l'alcool ammoniacale, e cristallizzato il residuo dell'alcool puro, si ottiene un prodotto fondente a 149°.

Sottoposto alla determinazione dell'azoto ha dato:

Sostanza impiegata . . . . gr. 0.2282
Azoto cc. 19 $t^\circ = 2$[illegible] h^m a $0^\circ = 740$
Trovato . . . . N °/₀ 9.48
Calcolato per $C_6H_4O_2N_2Br_2$ N °/₀ 9.47

La nitrobibromoanilina in questione, per lenta evaporazione di una sua soluzione in acetato etilico, si ottiene cristallizzata in grossi aghi piatti lanceolati, raggruppati a fascio, dicroici, rossi per incidenza, gialli per trasparenza; non è distillabile col vapore. La determinazione della sua formola

di struttura venne fatta sostituendo in essa il gruppo amidico con un atomo di idrogeno, si ottiene così la già nota nitrobibromobenzina.

Br

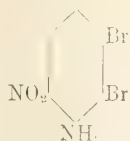
Br

NO_2

fondentesi a 57°.8. Questa trasformazione basta da sola a dimostrare che la bibromonitroanilina fondente a 149° non può avere che la formola di struttura:

Br

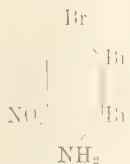
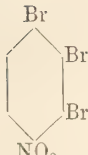
NO_2 Br

NH_2

A maggior riconferma di questa formola sta il fatto, che se la nitrobibromoanilina sopradescritta si tratta in soluzione acetica con bromo, (molecola a molecola) un nuovo atomo di alogeno entra nel nucleo, e si ottiene la già nota nitrotribromoanilina fondentesi a 162°.5 (Körner, Gaz. chimica, IV, 364):

Br

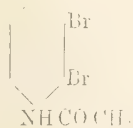
Br

NO_2 Br

NH_2

La nitrobibromoanilina sopra descritta venne ancora ottenuta per due altre vie, come vedremo in un'altra Nota, cioè, per nitrazione della bibromacetanilide

Br

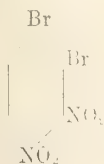
Br

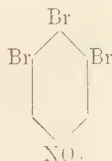
$NHCOCH_3$

e per riscaldamento con ammoniaca alcoolica della binitrobibromobenzina fondente a 109°-110°.

Br

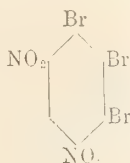
Br

NO_2

NO_2

La nitrotribromobenzina (Br; Br; Br; NO_2) venne inoltre ottenuta per nitrazione diretta della tribromobenzina 1. 2. 3; anzi questa sostanza, operando nelle condizioni seguenti, costituisce la parte principale del prodotto di reazione. Si introducono gr. 20 di tribromobenzina 1. 2. 3 in gr. 40 di acido nitrico concentrato d. 1.54, cercando di mantenere la miscela ad una temperatura non superiore ai 110°. Cessata la reazione si versa il tutto in acqua; il prodotto oleoso separatosi, ripetutamente lavato con acqua fredda, ben presto si solidifica: si raccoglie e si cristallizza dall'alcool. Per raffreddamento della soluzione alcoolica si separa la tribromonitrobenzina fondente a 85°; dopo una nuova cristallizzazione è assolutamente pura. Nelle acque madri insieme ad una discreta quantità del prodotto sopra citato si trova anche in piccola quantità il suo isomero fondente a 111°.9

Br
Br Br
NO_2

Se però la nitrazione della tribromobenziona si fa a caldo, o si nitrano in una sol volta più di 20 gr. di tale prodotto, in modo che la temperatura salga sopra i 100°, allora insieme alla tribromonitrobenzina fondente a 85°.4, si riscontra anche la binitrotribromobenzina fondente a 150° che descriveremo in seguito ed alla quale spetta la formola:

Br
NO_2 Br
Br
NO_2

Tribromoanilina (Br; Br; Br; NH_2)

Il clorruro stannoso in soluzione cloridrica riduce la tribromonitrobenzina fondente a 85°.4, nella corrispondente anilina.

La base precipitata dalla potassa, separata dal liquido alcalino, viene purificata per distillazione in corrente di vapore, ed in seguito, cristallizzata

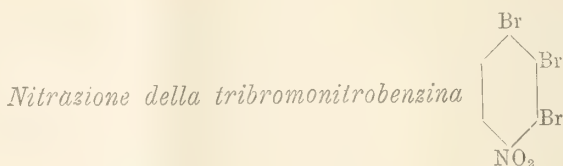
da alcool diluito. È base poco energica, difficilmente solubile nell' acqua, solubilissima nell' alcool, nell' acetato etilico, nel benzolo, meno nella ligroina e nell'etere di petrolio; dall' alcool diluito si ottiene cristallizzata in laminette bianche fusibili a 100°.6.

La determinazione quantitativa dell' azoto ha dato:

Sostanza impiegata . . . . gr. 0.3528
Azoto cc. 13.6 $t^{\circ} = 31$ h^{m} a $0^{\circ} = 748$
Trovato . . . . N °/₀ 4.4
Calcolato per $C_6H_4NBr_3$ N °/₀ 4.24

Tribromacetanilide (Br, Br, Br; $NHCOCH_3$)

L' anidride acetica bollente trasforma la nuova tribromoanilina nel corrispondente derivato acetilico; esso si presenta se cristallizzato da alcool, in cui è poco solubile, in lunghi aghi bianchi, piatti, fusibili a 160°.

Nitrazione della tribromonitrobenzina (Br, Br, Br; NO_2)

Gr. 50 di tribromobenzina p. f. 85°.4 vennero disciolti in gr. 150 di acido nitrico concentrato d. 1.54 e vennero aggiunti alla soluzione gr. 200 di acido solforico concentrato. L' aggiunta dell' acido solforico fa separare una discreta quantità di olio dalla soluzione nitrica.

Si mantenne la miscela alla temperatura di 130°, a bagno d'olio, per circa 7 ore. Il liquido acido venne quindi versato in acqua. L' olio che si separa si solidifica tosto, si rifonde parecchie volte sotto acqua bollente, si raccoglie su filtro e si cristallizza dall' alcool.

Si ottengono da principio, per raffreddamento della soluzione alcoolica, brevi aghi piatti, splendenti, verdognoli, poco solubili nell' alcool, che, ricristallizzati da nuovo alcool, si fondono costantemente a 150°.

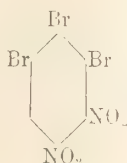
Le acque madri concentrate, insieme a nuove quantità di questo primo prodotto, diedero anche, in traccie, un secondo prodotto in lamine quasi bianche fondenti a 162°.4. Da 100 gr. di miscela si poterono separare gr. 0.250 di questo secondo prodotto.

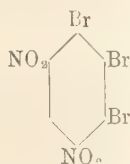
Sottoposta la prima sostanza p. f. 150° alla determinazione dell'azoto ha dato:

Sostanza impiegata . . . . gr. 0.2524
Azoto cc. 15.5 $t^{o} = 20$ h^{m} a $0^{o} = 748$
Trovato . . . . N % 7.08
Calcolato per $C_6H Br_3(NO_2)^2$ N % 6.9

Essa si presenta, se cristallizzata dell'alcool per lenta evaporazione, in prismetti o in aghi piatti, giallo-verdognoli, molto solubili nel benzolo, nell'acido acetico, nell'acetone, nel cloroformio, meno nella ligroina e nell'alcool.

Il secondo prodotto separatosi dimostrò all'analisi essere esso pure una tribromobinitrobenzina, e per le proprietà fisiche e chimiche si deve ritenere la già nota binitrotribromobenzina descritta da Loring Jackson e A. H. Jike (Ber. XXXV, 1133).

Br
Br Br
NO_2
NO_2

Per l'altra binitrotribromobenzina si può per esclusione ammettere senz'altro la formola di struttura:

Br
NO_2 Br
Br
NO_2

Noi siamo però riusciti a dimostrare nel seguente modo che tale deve essere la formola.

Trattando la binitrotribromobenzina in questione con ammoniaca alcoolica a 100°, in essa un atomo di bromo viene per tale trattamento sostituito con un gruppo amidico, ed essa si trasforma in una binitrobibromoanilina fondentesi a 219°.

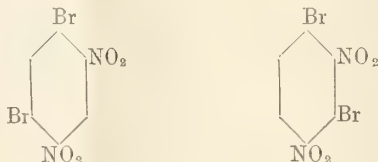
La determinazione quantitativa di azoto ha dato:

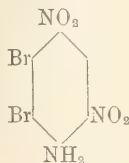
Sostanza impiegata . . . . . gr. 0.0874
Azoto cc. 10.4 $t^{o} = 19$ $h^{o} = 750$
Trovato . . . . N % 13.04
Calcolato per $C_6H Br_2(NO_2)^2 NH_2$ N % 13.03

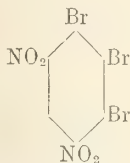
Essa si presenta in sottili aghi giallo zolfo, pochissimo solubili in alcool anche al caldo, nell'etere, nell'etere acetico, discretamente solubili in ben-

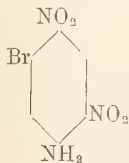
zolo; non distilla col vapor d'acqua, si scioglie senza alterarsi nell'acido nitrico d. 1.38. Non ci fu possibile sostituire il gruppo amidico con un atomo di idrogeno passando per il diazocomposto.

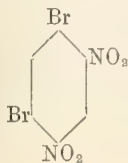
La binitrobibromoanilina ottenuta è però in tutto identica a quella che si ottiene bromurando la binitrobromoanilina fondentesi a 178°.4 ed ottenuta quest'ultima riscaldando a 100° la binitrobibromobenzina p. f. 117° (Körner, Gaz. chimica, IV, 309) per la quale sono possibili solo le due formole:

Br, NO_2, Br, NO_2 — Br, NO_2, Br, NO_2

perchè fu dimostrato che tanto i due gruppi nitrici, quanto i due atomi di bromo sono tra loro in posizione meta. In posizione meta dovranno pure essere i due gruppi nitrici nella binitrotribromoanilina fondentesi a 219°, per cui, dato il punto di partenza, alla binitrobibromoanilina spetta la formola:

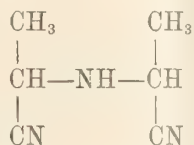
NO_2, Br, Br, NO_2, NH_2

alla binitrotribromobenzina p. f. 150° la formola:

Br, NO_2, Br, Br, NO_2

e contemporaneamente viene dimostrata per la bromobinitroanilina p. f. 178° la formola:

NO_2, Br, NO_2, NH_2

per cui la binitrobibromobenzina p. f. 117°, non può avere che la formula:

Br, NO_2, Br, NO_2

Chimica. — *Intorno all'azione dell'acido cianidrico sull'ammonialdeide.* Nota del Socio Giacomo Ciamician e di Paolo Silber.

Sopra a questo argomento esiste una lunga serie d'osservazioni di diversi autori, che noi non staremo qui ad enunciare singolarmente; ci limiteremo invece a citare brevemente soltanto quei lavori che stanno col nostro in stretta relazione. Dopo gli studi fondamentali di Adolfo Strecker, E. Erlenmeyer e S. C. Passavant (1) dimostrarono che per azione dell' acido prussico al 30 % sull' aldeide ammoniacale in presenza d'acido cloridrico o solforico si forma, oltre all'α-aminopropionitrile ed altri composti, l'*α-imminopropionitrile*:

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & & CH_3 \\ | & & | \\ CH & -NH- & CH \\ | & & | \\ CN & & CN \end{array}$$

che già Urech (2) aveva ottenuto dall' ammonialdeide con cianuro potassico ed acido cloridrico. Ma ancora prima delle ricerche dei due suindicati autori (E. e P.) W. Heintz (3) aveva descritto un'acido cristallino, avuto per caso ed in modo che egli non ha saputo ben precisare, che con quel nitrile doveva stare in stretta relazione. Di questo acido cristallino Heintz preparò tutta una serie di sali, ma del primo non dette nè il punto di fusione, nè altre indicazioni atte a caratterizzarlo sufficientemente. Ora Erlenmeyer e Passavant, saponificando il loro nitrile, ebbero un acido che secondo loro sarebbe invece amorfo. Da qui tutta l' incertezza, che intorno alle relazioni fra queste sostanze, rimase fino ad ora nella letteratura. Recentemente Marcel Delépine (4) si occupò di questo argomento in una serie di lavori, ricchi di molte pregevoli osservazioni, ma sul punto per noi essenziale, non credette di dover insistere in modo esauriente. Egli, saponificando l' iminopropionitrile con barite, ottiene un acido cristallino e senza darne il punto di fusione nè analizzarlo, lo considera, senz'altro, identico a quello di Heintz. Così egli crede risolta la questione.

Ora c'è sopra tutto da osservare che l' α-iminopropionitrile, come il corrispondente acido α-iminopropionico, contengono due atomi di carbonio asim-

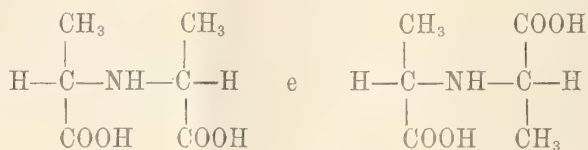
(1) Liebigs Annalen der Chemie, *200*, 120 (1880).

(2) Berichte, *6*, 1114.

(3) L. Annalen der Chemie, *160*, 35 (1871); *165*, 44 (1873).

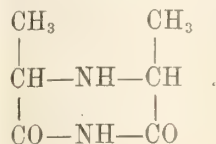
(4) Centralblatt, 1904, I, 157, 353, 360 e segnatamente Bull. soc. chim. Paris, [3] 29, 1190 (1903).

metrici uguali tra di loro e che devono però presentare le stesse isomerie degli acidi tartrici:

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & & CH_3 \\ | & & | \\ H-C & -NH- & C-H \\ | & & | \\ COOH & & COOH \end{array} \quad e \quad \begin{array}{ccc} CH_3 & & COOH \\ | & & | \\ H-C & -NH- & C-H \\ | & & | \\ COOH & & CH_3 \end{array}$$

Di acidi α-iminopropionici ne devono dunque esistere due, uno racemico sdoppiabile e l'altro inattivo, come l'acido mesotartrico, e però la questione era tutt' altro che risolta.

A questo punto stavano le cose, quando noi abbiamo incominciato le nostre esperienze. Scopo delle medesime era stato da principio quello di vedere se la luce determinasse sulle aldeidi e l'acido prussico un'azione che andasse oltre alla formazione delle semplici cianidrine, ma siccome le prove fatte dimostrarono che le cianidrine aldeidiche resistono all'azione della luce in soluzione diluita acquosa anche in presenza di acidi organici, abbiamo tentato l'azione dell'acido prussico sui composti aldeidici ammoniacali, e ciò tanto più volentieri che le vecchie esperienze di Erlenmeyer e Passavant [1] stavano ad indicare che la luce non fosse senza effetto sul contegno di questi corpi. Questo effetto però non è specifico e riguarda, come si vedrà, soltanto l'andamento quantitativo della reazione, che si compie anche all'oscuro sebbene con minore velocità. Facendo agire sull'ammonialdeide l'acido cianidrico diluito al 3 % si formano, tanto alla luce che all'oscuro, ma con rendimenti diversi, le seguenti sostanze:

Due composti isomeri della formola $C_6 H_{12} O_3 N_2$, di cui quello meno solubile nell'acqua fonde a 232°, mentre il più solubile fonde a 210°, una sostanza, solubile nell'etere, fusibile a 186° della formola $C_6 H_{10} O_2 N_2$ ed alanina. Oltre a questi corpi bene cristallizzati e facili a caratterizzarsi, si producono in notevoli quantità materie amorfe gommose, non direttamente definibili. I due composti della formola $C_6 H_{12} O_3 N_2$ sono le *monoamidi* dei due *acidi α-iminopropionici* suddetti, e precisamente all'amide fusibile a 232° corrisponde l'acido meno solubile che fonde a 254-255°, all'altra amide, che fonde a 210°, il secondo acido dal punto di fusione 234-235°. Il composto della formola $C_6 H_{10} O_2 N_2$ non è altro che l'*imide* corrispondente all'acido fusibile a 234-235° e però all'amide p. f. 210°. La sua costituzione sarà da esprimersi nel seguente modo:

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & & CH_3 \\ | & & | \\ CH & -NH- & CH \\ | & & | \\ CO & -NH- & CO \end{array} .$$

[1] Vedi la citata Memoria.

Ora è evidente che, malgrado tutti gli studi fatti finora sul famoso α-iminopropionitrile di Erlenmeyer e Passavant, non era possibile decidere a quali dei due acidi esso corrispondesse o se fosse un miscuglio dei due isomeri. Noi abbiamo dovuto ripetere le esperienze dei citati autori ed abbiamo trovato che la saponificazione del detto nitrile è un processo complesso che conduce all'alanina ed all'acido che fonde a 255°. Questo è dunque senza dubbio il composto che ebbero fra le mani Erlenmeyer e Passavant e Delépine. Riguardo all'acido di Heintz, è impossibile esprimersi con sicurezza, mancando i dati necessari per definire la questione.

1. Esperienze alla luce.

Il procedimento seguìto nelle nostre ricerche può essere brevemente riassunto nel seguente modo.

Noi abbiamo impiegato sempre una soluzione di acido cianidrico al 3 % ed abbiamo, tanto alla luce che all'oscuro, fatto agire in matracci di vetro bianco chiusi alla lampada. 70 gr. di ammonialdeide per ogni litro della soluzione cianidrica. In complesso vennero esposti alla insolazione dal maggio all'ottobre o novembre, 420 gr. dl ammonialdeide. Ad esposizione finita il contenuto dei fiaschi è un liquido bruno nerastro, che contiene in sospensione un po' di materia carboniosa. Si nota l'odore dell'ammoniaca, ma non quello dell'acido prussico. La prima operazione, che ha la massima importanza, è quella di decolorare il liquido col nero animale, altrimenti riesce assai difficile la cristallizzazione dei singoli prodotti. Il contenuto d'ogni pallone venne però agitato ripetutamente con un buon nero animale, in modo che il filtrato abbia soltanto un lieve colore paglierino; concentrando prima a pressione ridotta a b. m. e poi sull'acido solforico nel vuoto, si ottiene così un residuo cristallino per molta parte, colorato lievemente in bruno. Esso venne anzitutto bollito a ricadere con alcool assoluto per una prima grossolana separazione di una parte insolubile (A) dalle materie solubili (B).

La prima (A), cristallizzata dall'acqua, dà subito come primo prodotto *l'amide iminopropionica*, dal punto di fusione *232°*, che si separa allo stato puro senza difficoltà; nelle acque madri si rinvennero poi, oltre alla detta amide, ma in quantità minore, l'altra *amide*, che fonde a *210°* ed infine, quale più solubile, l'*alanina*.

La porzione solubile nell'alcool (B), liberata dal solvente e seccata nel vuoto, ha l'aspetto di una massa bruna, gelatinosa e deliquescente. Per separare le sostanze in essa contenute venne trattata in soluzione di alcool assoluto con etere anidro; si forma così un'abbondante precipitato amorfo caseoso (*a*), mentre resta sciolta nel liquido una parte che chiameremo *b*. Il precipitato (*a*) attira facilmente l'umidità, però con poca acqua va in deliquescenza e lo sciroppo risultante diventa lentamente in parte cristallino;

i cristalli liberati dalle sostanze gommose, sono dati dall'*amide* fondente a *210°*, che in questa frazione è contenuta abbondantemente. La frazione *b*, liberata dal solvente è anche essa sciropposa; per trattamento con benzolo si può estrarre da essa una sostanza cristallina, che è l'*imide* fusibile a *186°*.

Nel seguente specchietto sono indicate le quantità dei diversi prodotti, ottenuti nelle singole preparazioni, riferite sempre a 70 gr. di ammonialdeide ed un litro di soluzione cianidrica al 3 %.

Numero d'ordine	Prodotto totale	Frazione A		Frazione B			
		Complessiva	Amide 232° separata direttamente	Complessiva	Porzione *a*		Porzione *b* complessiva
					Amide 210°	Sostanze gommose	
1ª	94 gr.	22,0 gr.	12,7 gr.	67,0 gr.	7,6 gr.	28,7 gr.	10,0 gr.
2ª	71 »	16,6 »	7,4 »	52,5 »	7,0 »	20,2 »	10,5 »
3ª	76 »	19,5 »	11,4 »	58,5 »	10,2 »	25,0 »	10,8 »
4ª	80 »	16,2 »	7,2 »	60,0 »	8,5 »	22,0 »	10,5 »
5ª	80,5 »	17,8 »	7,7 »	58,5 »	10,0 »	24,0 »	10,5 »
6ª	76,0 »	19,5 »	12,8 »	(¹)	10,5 »	21,2 »	11,1 »
Medie	79,6 gr.	18,6 gr.	9,9 gr.	59,3 gr.	9,0 gr.	23,5 gr.	10,6 gr.

Le sostanze della frazione A. — Bollendo a ricadere il prodotto greggio con alcool assoluto (250 cc. per il prodotto d'ogni matraccio) la massa si spappola e si deposita una polvere cristallina, che si raccoglie su filtro. Nel liquido rimangono le sostanze B di cui diremo più avanti. La parte cristallina purificata dall'acqua dà per concentrazione l'amide 232° « separata direttamente » dello specchietto soprastante. Dalle singole esperienze si ebbe un totale di 116,6 gr. di sostanze insolubili nell'alcool, e da queste 59 gr. dell'amide fusibile a 232°.

La *monoamide α-iminopropionica p. f. 232°*, $C_6H_{12}O_3N_2$, cristallizza dall'acqua in tavole esagonali, in cui è poco solubile. La sua soluzione acquosa è acida e dà una bellissima reazione del biureto. Negli altri ordinari solventi non si scioglie. Essa corrisponde, come s'è detto, all'acido che fonde a 254-255°, di cui trattiamo separatamente.

Le acque madri della amide ora descritta, dànno, per concentrazione ulteriore, ancora di questo composto, ma in fine si rapprendono in una massa formata da aghetti bianchi e sottili. Il prodotto complessivo era di 48 gr. Con un lungo e paziente lavoro di cristallizzazioni frazionate dall'acqua e dall'alcool allungato, abbiamo potuto separare dall'amide p. f. 232° una

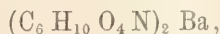
(¹) La quantità non venne determinata.

nuova sostanza bene definita, che si è presentata in fine in prismi senza colore. Questi sono formati dall'altra *amide α-iminopropionica*, che fonde a *210°* e che si trova più abbondantemente contenuta nella frazione B, dove sarà ulteriormente descritta.

Come prodotto più solubile della frazione A abbiamo per ultimo potuto riconoscere l'*alanina* che si accumula nelle ultime acque madri (gr. 7). Si ebbe in forma di mammelloncini bianchi, fusibili a 270° e completamente sublimabili.

Prima di procedere alla descrizione delle sostanze contenute nella frazione B, vogliamo intercalare qui un capitolo per trattare dell' acido corrispondente all'amide p. f. 232°.

L'acido iminopropionico, fusibile a 255°. — Bollendo con barite l'amide p. f. 232° si ha con forte svolgimento di ammoniaca e per il consueto trattamento del liquido limpido risultante, un sale baritico della composizione

$$(C_6 H_{10} O_4 N)_2 Ba,$$

che, purificato dall'alcool diluito e poi dall'acqua, si presenta in aghetti raggruppati, non molto solubili. Trattato colla voluta quantità d'acido solforico, dà un prodotto che si presenta in grossi cristalli che a tutta prima fondono a 249-250°, ma poi per ulteriore purificazione dall'acqua, a 254-255° con sviluppo gassoso. Da 16 gr. di amide si ebbero gr. 15,8 di questo acido che ha la composizione

$$C_6 H_{11} O_4 N,$$

La saponificazione dell'amide suddetta può farsi anche coll'acido cloridrico, tanto scaldando in tubo a 140°, quanto anche per semplice prolungata ebollizione a ricadere. Si ha così assieme a cloruro ammonico, il cloridrato, che si separa dal primo per trattamento con alcool assoluto. Dal sale cloridrico che facilmente si idrolizza, si ottiene l'acido α-iminopropionico libero per successivo trattamento con solfato argentico, idrogeno solforato, barite ed acido solforico. Il prodotto così preparato fondeva a 249-250°.

L'acido α-iminopropionico p. f. 254-255°, non è molto solubile nell'acqua, poco nell'alcool allungato, punto in quello assoluto e negli altri solventi ordinari. La soluzione acquosa è intensamente acida. Col cloruro di benzoile, operando secondo E. Fischer [1], non potemmo ottenere un composto benzolico; del pari non ci fu possibile di combinarlo coll' isocianato di fenile. Il cloridrato è molto solubile e la sua soluzione acquosa non precipita, nè col cloruro di platino, nè con quello d'oro, nè coll'acido picrico.

[1] *Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine.* Berlin, 1906.

Esso si comporta con gli alcali come *monobasico;* operando colla fenolftaleina, la colorazione comparisce già dopo avere aggiunto poco più d'una molecola di potassa e questa soluzione contiene il

sale monopotassico, $C_6 H_{10} O_4 N . K$, che per aggiunte d'alcool al liquido acquoso concentrato precipita in prismetti senza colore.

Saturando le soluzioni dell'acido con potassa od ammoniaca, si ha, per aggiunta di nitrato argentico, una polvere cristallina, formata da piccoli mammelloni di un doppio

composto argentico, $C_6 H_{10} O_4 N . Ag + Ag NO_3$; ma non si deve credere che il nostro acido non possa dare sali neutri; il

sale biargentico, $C_6 H_9 O_4 N . Ag_2$, si può ottenere in forma di precipitato gelatinoso, aggiungendo alla soluzione dell'acido, prima di trattarlo con nitrato argentico, la quantità corrispondente a due molecole di potassa od ammoniaca. Secco, forma una massa cornea grigiastra.

Etere dietilico, $C_6 H_9 O_4 N . (C_2 H_5)_2$; lo abbiamo preparato seguendo le indicazioni di E. Fischer [1]. Il suo cloridrato è cristallino; da questo con carbonato potassico ed etere a zero gradi si ha facilmente l'etere libero in forma di un olio denso, che a 15 mm. bolle a 123-124°. Non lo abbiamo potuto solidificare nel miscuglio d'etere ed acido carbonico solido. È quasi senza odore; solubile nell'acqua; la soluzione cloridrica non precipita nè col cloruro di platino, nè con quello d'oro, nè coll'acido picrico.

Importava, per confermare la natura di amina secondaria del nostro acido, di conoscere il suo contegno coll'acido nitroso. Abbiamo però preparato il

composto nitrosilico dell'etere dietilico, $C_6 H_8 O_4 (C_2 H_5)_2 N . NO$, trattando la soluzione cloridrica o solforica dell'etere con nitrito sodico. Si separa tosto un olio giallognolo, che, purificato convenientemente, passa a 18 mm. a 177°. Esso dà una marcatissima reazione di Liebermann.

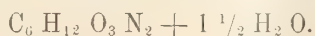
Come si è accennato nell'introduzione, e come si vedrà ancora meglio più avanti, questo acido corrisponde al nitrile di Erlemneyer e Passavant e però la sua costituzione rimane fuori di dubbio. Siccome nessuno dei precedenti autori lo aveva caratterizzato sufficientemente, così può dirsi che esso comparisce appena ora bene accertato nella letteratura.

Le sostanze della frazione B. — La parte del prodotto primitivo che nel trattamento suindicato rimane sciolta nell'alcool, si presenta, dopo eliminato il solvente, in forma d'una massa gelatinosa. Questi residui delle singole esperienze vennero separatamente, dopo essere stati ben seccati nel vuoto, sciolti nell'alcool assoluto (200 cc.) e le relative soluzioni precipitate con etere anidro (1000 fino a 1200 cc.). Si ottiene così una materia bianca, amorfa caseosa (*a*), mentre nel liquido alcoolico etereo rimangono disciolte le sostanze (*b*) di cui diremo più avanti.

[1] *Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine.* Berlin, 1906.

La porzione a. Lasciando esposto all'aria il precipitato suddetto, esso va in deliquescenza ed anzi, per favorire questo processo, conviene aggiungere addirittura delle piccole quantità d'acqua. Lo sciroppo risultante, abbandonato per qualche giorno a sè stesso, cristallizza parzialmente ed in modo che si può alla pompa e su piastra porosa seperare facilmente la sostanza solida dalla parte gommosa. Conviene poi, per liberarla del tutto da quest'ultima, bollirla a ricadere con alcool assoluto, in cui, una volta separata dalla gomma, la parte cristallina diventa poco solubile. I filtrati tanto acquosi che alcoolici, riuniti e portati a secco, costituiscono, « le sostanze gommose » dello specchietto che saranno trattate più avanti.

La parte cristallina è data dall'*amide α-iminopropionica p. f. 210°*, la di cui quantità in tutto ascendeva a 53,8 gr. Purificata dall'acqua raggiunge subito il punto di fusione indicato. Essa si separa da soluzioni acquose, non troppo diluite, in aghetti bianchi, lunghi, finissimi, che dànno alla massa un aspetto feltroso; da soluzioni più diluite si può avere in prismetti allungati, raggruppati a stella. A differenza di quella fusibile a 232°, questa amide (che si rinvenne in piccola quantità anche nella frazione A) cristallizza dall' acqua in forma di idrato della composizione

$$C_6 H_{12} O_3 N_2 + 1\,^1/_2\, H_2 O.$$

Le due amidi $C_6 H_{12} O_3 N_2$ sono altresì isomere con l' alanilalanina di E. Fischer; siccome al momento in cui incominciavamo queste ricerche il detto composto non era stato ancora descritto [1], così siamo assai grati all' illustre autore dei polipeptidi di averci facilitato il còmpito col gentile invio di un campione di alanilalanina, che egli aveva allora preparato. Così potemmo subito convincerci della differenza dei nostri prodotti da quest'ultima e ci fu risparmiato un inutile lavoro.

L'amide p. f. 210° è più solubile nell'acqua dell'altra che fonde a 232°, a stento, si scioglie a caldo, alquanto anche nell'alcool metilico ed in quello ordinario; negli altri solventi è insolubile. La sua soluzione acquosa è acida, con potassa e solfato rameico dà una colorazione azzurra. Essa corrisponde all'acido che fonde a 232°, di cui trattiamo a parte.

Le « sostanze gommose » che in totale ascendevano a ben 140 gr., non furono direttamente elaborate, non potendo da esse ottenersi in quantità apprezzabili corpi bene definiti. Per riconoscere almeno indirettamente la loro natura, ne abbiamo saponificata una parte con barite. È da notarsi che questo prodotto sviluppa già a freddo con gli alcali ammoniaca, ma senza tener conto di ciò abbiamo fatto l'idrolisi a caldo bollendo a ricadere. Si ebbe così un sale baritico gelatinoso (da 34 gr. di gomma, 46,7 gr.) da cui, con acido solforico, ottenemmo un prodotto che a poco a poco divenne in

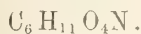
[1] L'alanilalanina fonde, come ora si sa, a 276° (corr.). Vedi E. Fischer e K. Kautzsch, Berichte, *38*, 2375 (1905).

parte cristallino (27 gr.). La parte solida, purificata dall'acqua, ci dette prima i noti prismi (3 gr.) fusibili a 251° dall'acido α-iminopropionico già descritto, mentre dalle acque madri si potè separare l'alanina (10 gr.). La parte maggiore del prodotto restò però sempre allo stato gommoso e per estrarre da questa ulteriori sostanze bene definite abbiamo trovato utile trasformarla in sali di rame col metodo di Heintz [1].

Il sale rameico bollito con alcool assoluto cede a questo delle materie resinose e dal residuo si ebbe un prodotto che non tardò a cristallizzare. Purificato dall'acqua fondeva a 240-244°, ma in fine ci fu possibile ricavare dalle acque madri l'altro acido α-iminopropionico, fusibile a 235°, di cui diremo ora.

La porzione *a* è formata dunque oltre che dall'*amide p. f. 210°*, dà una materia gommosa deliquescente la quale per saponificazione con barite dà un miscuglio dei *due acidi α-iminopropionici* e di *alanina*. La gomma potrebbe forse contenere i sali ammonici o le diamidi dei due acidi e quella dell'alanina; ma ciò non lo possiamo affermare con sicurezza.

L'acido α-iminopropionico fusibile a 235°. — L'amide p. f. 210° bollita con barite in soluzione non troppo diluita, dà, a differenza dell'altra, un precipitato cristallino che, in fine, incrosta le pareti del pallone ed è formato del *sale neutro* $C_6H_9O_4N.Ba$. Nel liquido si trova disciolto però anche il *sale acido* $(C_6H_{10}O_4N)_2Ba$, che si può avere facilmente dal primo per trattamento con anidride carbonica. Per evitare la formazione del primo, il quale una volta deposto stenta a ridisciogliersi anche in molta acqua ed impaccia la lavorazione, conviene operare in forte diluizione (ad es. per 5 gr. di amide e 25 gr. di barite, 2 litri d'acqua). Il sale acido si ottiene dall'acqua allo stato gommoso; precipitato con l'alcool diviene duro e fragile. Da questo sale si ebbe l'acido libero (da 15 gr. di amide, 12,8 gr.) il quale, purificato dall'acqua, cristallizza in prismi che fondono con sviluppo gazoso a 234-235°, ed ha pure la composizione

$$C_6H_{11}O_4N.$$

Esso è molto più solubile nell'acqua del suo isomero e si scioglie pure nell'alcool allungato; dagli altri solventi ordinari non viene attaccato. La sua soluzione cloridrica non precipita nè col cloruro di platino, nè con quello d'oro, nè coll'acido picrico. Con gli alcali si comporta anch'esso come monobasico. Il suo ulteriore contegno corrisponde così da vicino all'altro isomero, che potremo essere brevissimi nell'ulteriore descrizione dei suoi derivati.

Il composto argentico, $2C_6H_{10}O_4N.Ag + AgNO_3$, si ottiene come l'altro, ma ha, come si vede, composizione diversa. Si presenta in squamette.

Il sale biargentico, $C_6H_9O_4N.Ag_2$, è un precipitato pulverulento.

[1] *Liebigs Annalen der Chemie,* vol. 198, pag. 49.

L'etere dietilico, $C_6H_9O_4N(C_2H_5)_2$, è un liquido oleoso, che a 15 mm. bolle a 121-122°, raffreddato si solidifica e fonde poi a —5°. Col metodo di E. Fischer dà un derivato benzilico oleoso, che non forma coll'acido picrico un composto insolubile. Con l'acido nitroso dà anche esso il

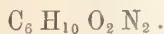
composto nitrosilico, $C_6H_8O_4(C_2H_5)_2N.NO$, in forma di un olio colorato lievemente in giallo, che a 17 mm. bolle a 163-164°. Dà una marcatissima reazione del Liebermann.

Per tutto il suo contegno così simile a quello dell'acido fusibile a 255°, per essere bibasico e contenere il gruppo iminico, anche questo corpo deve essere considerato come un acido α-iminopropionico, che differisce dal suo isomero soltanto nella configurazione. Relativamente alla questione se esso sia già stato descritto, è difficile formarsi un concetto preciso. Esso potrebbe essere identico all'acido di Heintz, perchè questo autore asserisce che il suo acido è molto solubile nell'acqua, ma lo è un po' meno dell'alanina [1] e dà un sale baritico amorfo, che egli però non analizzò [2]. Siccome però Heintz non ne dà il punto di fusione, e tenendo conto che questi acidi se sono impuri diventano facilmente più solubili e dànno poi sali baritici che cristallizzano molto a stento, ogni affermazione sarebbe azzardata.

In ogni modo anche questo composto comparisce appena ora bene definito nella letteratura.

La porzione b. Le sostanze rimaste sciolte nel liquido alcoolico etereo, si presentano in forma d'un residuo sciropposo, che stando nel vuoto tende a cristallizzare. Per avere la parte cristallina conviene estrarre la massa secca con benzolo bollente, il quale lascia indietro una materia resinosa. L'estratto benzolico cristallizza parzialmente in modo che si può dopo qualche tempo separare i cristalli da una parte che rimane sciropposa.

I primi purificati dall'etere acetico e dal benzolo, dànno pagliette o prismetti che fondono a 186°. Essi hanno la composizione

$$C_6H_{10}O_2N_2 .$$

Il nuovo composto è neutro, si scioglie nell'acqua, nell'etere, nell'alcool, ed a caldo anche nell'etere acetico e nel benzolo. Da 63,5 gr. se ne ebbero 4,5 di prodotto puro. Esso è *l'imide dell'acido α-iminopropionico p. f. 235°*, perchè per saponificazione con barite dà facilmente e completamente l'acido che fonde appunto a 235°. Durante l'ebollizione con barite si separa il sale baritico neutro caratteristico per questo corpo, ed operando nel modo già descritto si ottiene l'acido p. f. 235°, con tutte le sue peculiari proprietà.

Scaldando l'amide p. f. 210° alla sua temperatura di fusione abbiamo ottenuta una massa giallastra, da cui con etere acetico potemmo estrarre l'imide fusibile a 186°; la parte che resta indietro è amorfa e non venne studiata per ora.

(1) L. Annalen der Chemie, *160*, 37 (1871).
(2) Ibid., *165*, 52 (1873).

La materia sciropposa sopra accennata, che il benzolo estrae assieme alla imide ora descritta (40, 45 gr.), venne anche questa volta trattata con barite perchè direttamente indecifrabile. Il prodotto liberato dalla barite contiene rilevanti quantità d'*acido acetico* proveniente dall'ammonialdeide (che lo conteneva forse come acetato ammonico) e portato a secco a b. m. ha sempre l'aspetto gommoso. Anche qui condusse a buon fine la trasformazione in sale rameico col metodo di Heintz. Dal sale di rame purificato coll'alcool si potè ottenere un prodotto che fondeva a 248°, formato evidentemente in prevalenza dall'*acido iminopropionico p. f. 255°*. In quale forma esso sia stato presente nella gomma non lo potemmo decidere.

2. Esperienze all'oscuro.

Come s'è detto nell'introduzione, l'acido prussico diluito reagisce sull'ammonialdeide anche all'oscuro dando le stesse sostanze ma in rapporti diversi. Noi abbiamo conservato all'oscuro per circa 6 mesi (dal 18, V al 20, XI), due matracci contenenti ciascuno 70 gr. di ammonialdeide ed un litro di soluzione cianidrica al 3 %. Il prodotto è anche qui un liquido bruno nerastro che contiene in sospensione della materia carboniosa, d'odore ammoniacale ma non di acido prussico. L'ulteriore trattamento venne fatto come nelle esperienze precedenti e può essere omesso. Anche qui si è proceduto ad una prima separazione per ebollizione del prodotto gregio con alcool assoluto, a cui la massa presenta questa volta una maggiore resistenza.

La frazione A, non è inferiore a quella ottenuta alla luce, ma ha una composizione quantitativa assai diversa. Come s'è visto, allora essa risultò formata principalmente dall'amide p. f. 232°; il prodotto ottenuto al buio ne conteneva invece una quantità così esigua che non si potè separarne neppure un grammo per diretta cristallizzazione dall'acqua. Tutta la frazione A corrisponde in questo caso a quella parte che, operando alla luce, è contenuta nelle acque madri dopo la separazione dell'amide p. f. 232°. Si ottiene una massa bianca formata da finissimi aghi, da cui, mercè un lungo e paziente frazionamento dall'alcool diluito, si potè a stento ottenere come corpo meno solubile l'*amide p. f. 232°* (soltanto 7 gr.).

In quantità relativamente maggiore si presenta invece in questo caso l'*amide p. f. 210°*, che ottenemmo nei soliti prismetti della composizione $C_6H_{12}O_3N_2 + 1\ ^1/_2\ H_2O$.

Dalle ultime acque madri si ebbe in fine, come più solubile, l'*alanina*.

La frazione B, è per quantità assai inferiore a questa ottenuta alla luce. Venne anche qui trattato in soluzione alcoolica con etere anidro, ed il precipitato caseoso formatosi, sottoposto allo stesso processo. Esso contiene pure l'*amide p. f. 210°*, che venne separata allo stesso modo (dai due matracci se ne ebbero soltanto 4,2 gr.), ma per la parte maggiore corrisponde alla gomme che furono già descritte a proposito delle esperienze fatte alla luce.

Senza insistere qui ulteriormente nella descrizione, crediamo sufficiente comparare nel seguente specchietto i resultati ottenuti operando alla luce ed all'oscuro. Noi riportiamo qui soltanto la media delle sei esperienze eseguite alla luce, mettendole in confronto con quelle che risultano dalle due fatte all'oscuro.

Medie delle esperienze eseguite	Prodotto totale	Frazione A		Frazione B			
					Porzione *a*		Porzione *b*
		Complessiva	Amide 232° separata direttamente	Complessiva	Amide 210°	Sostanze gommose	complessiva
alla luce	79,6 gr.	18,6 gr.	9,9 gr.	59;3 gr.	9,0 gr.	23,5 gr.	10,0 gr.
all'oscuro	60,7 gr.	19,9 gr.	—	36,7 gr.	2,1 gr.	24,25 gr.	8,4 gr.

Da questa comparazione risulta anzitutto che all'oscuro la quantità assoluta di prodotto è minore di circa un quarto; la minore quantità della frazione B dipende forse in parte dal fatto che l'amide p. f. 210° si ritrova in questo caso maggiormente nella frazione A. Quello che apparisce evidente è la esigua quantità di prodotti cristallini che si ottengono operando all'oscuro, e sembra inoltre che la insolazione favorisca segnatamente la formazione dell'imide p. f. 232°.

3. Esperienze a bagno maria.

Dopo quanto s'è succintamente detto nell'introduzione, appariva indispensabile ripetere le esperienze di Erlenmeyer e Passavant. Essi ottennero dall'α-iminopropionitrile, tanto con l'acido cloridrico che con la barite, un acido amorfo, deliquescente, di cui analizzarono i sali di calcio e di bario amorfi essi pure [1]. È assai strano che le loro analisi siano concordanti, perchè nella saponificazione del nitrile si forma, come ora si vedrà, anche alanina. I dati di questi autori non hanno però più che un interesse storico e vanno eliminati dalla letteratura.

Per preparare l'α-iminopropionitrile abbiamo seguìto il metodo di Strecker, che, come dimostrarono Erlenmeyer e Passavant [2], conduce facilmente al prodotto voluto. Svaporando a. b. m. quantità equimolecolari di ammonialdeide ed acido cianidrico in soluzione di circa il 12 °/₀, fino a consistenza sciroppossa, il prodotto si solidifica in parte per raffreddamento. Noi abbiamo subito ripreso la massa ancora fluida con etere e separato, per filtrazione a 0°, il prodotto solido dalla parte oleosa, di cui diremo più avanti. I cristalli purificati dall'etere fondevano a 68°, come indicano gli autori.

(1) Liebigs Annalen der Chemie, *200*, 129.
(2) Ibid., ibid., 137.

Siccome la saponificazione con l'acido cloridrico non dà migliori risultati di quella colla barite, abbiamo dato la preferenza a quest'ultima.

Durante l'ebollizione con barite (per ogni 10 gr. di nitrile, 40 di barite e 600 d'acqua), assieme all'ammoniaca si svolgono sostanze d'odore aldeidico, ciò che spiega la presenza di alanina nel prodotto, ed il liquido si colora in giallo.

Dopo il trattamento con anidride carbonica (durante il quale si libera acido cianidrico) si ottiene un sale baritico gommoso, che evidentemente E. e P. analizzarono direttamente considerandolo come sostanza unica. Esso contiene invece rilevanti quantità di *alanina*, che potè essere tolta in parte per estrazione con alcool convenientemente allungato e che ulteriormente purificata fondeva a 273°.

Dal sale baritico greggio, che intanto s'era solidificato, venne con acido solforico liberato l'acido; svaporando il liquido si ebbe subito un prodotto cristallino fondente a 240°. Purificato dall'acqua dette *l'acido α-iminopropionico p. f. 254-255°.*

Per vedere se nelle acque madri oltre all'alanina ed al detto acido, fosse contenuto anche quello fusibile a 235°, abbiamo dovuto eseguire un lungo e paziente lavoro. Abbiamo anzitutto, per trattamento con cloruro di benzile secondo E. Fischer, separata l'alanina in forma del suo composto benzoilico. Siccome i nostri acidi non dànno derivati benzoilici, il prodotto rimase nella soluzione cloridrica, da cui venne separato mediante l'ossido d'argento. L'acido ricavato era però sciropposo; convenne, per purificarlo, passare per il suo sale di rame. Così si ebbe finalmente una materia cristallina che fondeva a 240°, da cui per ulteriore purificazione dall'acqua si potè ottenere l'acido fusibile a 254-255°.

L'α-iminopropionitrile di E. e P. nella saponificazione non dà dunque altro che alanina e l'acido α-iminopropionico p. f. 255°, almeno entro i limiti da noi osservati; esso sarebbe però da considerarsi come il nitrile corrispondente a questo acido.

Infine abbiamo voluto esaminare se la parte oleosa, che si forma accanto al nitrile ora studiato, contenesse anche il nitrile dell'acido p. f. 235°. Qui ci giovammo assai delle ricerche di M. Delépine [1]. Il prodotto venne frazionato nel vuoto e le porzioni superiori saponificate con barite. Ripetendo il lungo trattamento che abbiamo ora brevemente descritto, non potemmo ottenere, oltre all'alanina, che l'acido dal punto di fusione 254-255°. Senza volere escludere la possibilità che, ripetendo l'esperienza su più larga scala, si possa ottenere, anche operando a b. m., dall'acido cianidrico e dall'ammonialdeide piccole quantità dell'acido α-iminopropionico p. f. 235°, apparisce evidente che per questa via esso non può essere convenientemente preparato.

[1] Bull. Soc. chim. de Paris, *29*, 1184 (1903).

4. Finale.

Le esperienze che abbiamo descritte nei precedenti capitoli insegnano che l'azione lenta dell'acido cianidrico diluito (3 °/₀) sull'ammonialdeide, dà resultati assai diversi da quelli che si possono conseguire operando rapidamente a caldo ed in soluzione concentrata. Il fatto più importante è quello di avere potuto ottenere i due acidi α-iminopropionici isomeri; noi li vogliamo distinguere fino a che la loro configurazione non sarà determinata, seguendo l'esempio di E. Fischer, con le lettere A e B e chiamare acido *A α-iminopropionico* quello che fonde a 255° e *B α-iminopropionico* quello fusibile a 235°. Non sarà inutile, crediamo, riunire in uno specchietto le proprietà più salienti di questi due acidi e dei loro derivati.

Composti	Acido A α-iminopropionico	Acido B α-iminopropionico
Acido	p. f. 254-255°	p. f. 234-235°
Sale baritico acido	aghetti raggruppati	gommoso
Sale baritico neutro	solubile nell'acqua fredda	insolubile nell'acqua fredda
Composto argentico	$C_6H_{10}O_4N . Ag + AgNO_3$	$2 C_6H_{10}O_4N . Ag + AgNO_3$
Sale biargentico	precipitato amorfo gelatinoso	precipitato amorfo polverulento
Etere dietilico	p. eb. 123-124° a 15^{mm}	p. eb. 121-122° a 15^{mm}; p. f.-5°
Composto nitrosilico dell'etere	p. eb. 177° a 18^{mm}	p. eb. 163-164° a 17^{mm}
Monoamide	$C_6H_{12}O_3N_2$; p. f. 232°	$C_6H_{12}O_3N_2 + 1\,{}^1/_2\,H_{2}0$; p. f. 210°
Imide	—	p. f. 186°
Nitrile	p. f. 68°	—

L'isomeria di questi acidi corrisponde, come s'è detto, a quella degli acidi racemico e mesotartrico, ma, per risolvere definitivamente la questione, sono necessarie ulteriori esperienze che noi ci proponiamo di fare seguendo i metodi dati da E. Fischer per gli acidi amidati. Per ora apparisce probabile che l'acido che fonde a 255° sia il racemico, e l'altro dal punto di fusione più basso, l'inattivo.

Per ultimo, quale appendice a quanto abbiamo esposto, intorno all'azione dell'acido cianidrico sull'ammonialdeide, vogliamo aggiungere che abbiamo fatto delle esperienze anche col *composto ammoniacale dell'isovaleraldeide.* Abbiamo esposto alla luce per quasi un anno intero complessivamente 150 gr. di questo in 1300 cc. di soluzione cianidrica al 3 °/₀. Ma anche dopo una così lunga insolazione il detto composto rimase in parte inalterato. Avvenne una rilevante resinificazione e da tutto il prodotto non potemmo ricavare che circa 2 gr. di materia cristallina.

Anche questa volta dobbiamo ricordare con gratitudine, l'intelligente ed efficace aiuto che il dott. Egisto Pavirani volle prestarci durante questo lungo e paziente lavoro.

Chimica. — *Applicazione del metodo del Rutherford all'isolamento dell'emanazione contenuta nei soffioni boraciferi.* Nota del Socio R. Nasini.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Matematica. — *Sull'estensione del metodo d'integrazione di Riemann all'equazioni lineari d'ordine n con due variabili indipendenti.* Nota del dott. P. Burgatti, presentata dal Socio V. Cerruti.

In questa Nota mi propongo di esporre per sommi capi l'estensione del metodo d'integrazione di Riemann all'equazioni differenziali lineari dell'ennesimo ordine con due variabili indipendenti a caratteristiche reali, considerate sotto la loro forma più generale; ponendo in luce i punti essenziali che il successo del metodo assicurano, e tralasciando qualche dimostrazione e taluni calcoli, che, richiedendo lungo discorso e estesi sviluppi, mi obbligherebbero a oltrepassare i limiti dello spazio che qui mi è concesso. Spero tuttavia che la concisione non sia per nuocere alla chiarezza.

Degli autori che prima di me hanno studiato quest'argomento ricorderò il sig. Delassus (¹), che ha considerato il caso in cui tutte le caratteristiche si riducano a due sole reali e distinte, e il sig. Holmgren (²), che ha preso in considerazione le equazioni del terzo ordine sotto una forma ridotta.

1. Sia data un'equazione lineare d'ordine n con due variabili indipendenti rappresentata da

$$(0) \qquad \sum_{s=0}^{n} \binom{s}{n} a_{0s} \frac{\partial^n z}{\partial x^{n-s}\,\partial y^s} + \sum_{s=0}^{n-1} \binom{n-1}{s} a_{1s} \frac{\partial^{n-1} z}{\partial x^{n-1-s}\,\partial y^s} + \cdots + a_{n0}\, z = 0\,,$$

ove le a_{rs} sono funzioni di x e y, continue in una regione R del piano insieme alle loro successive derivate fino a quelle che qui occorre considerare. L'equazione differenziale delle caratteristiche è

$$(1) \qquad \sum_{s=0}^{n} \binom{n}{s} a_{0s} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^{n-s} \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^{s} = 0\,;$$

(¹) Annales de l'École Normale, 1895.

(²) Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik, K. Svenska Vetenskaps-Akademien, Stockholm, Band I, 1904.

noi supporremo che esse siano tutte reali e distinte nella regione R del piano. Lungo una di esse, essendo $\frac{dy}{dx} = -\frac{\partial f}{\partial x} : \frac{\partial f}{\partial y}$, si ha ancora

$$\sum_{s=0}^{n} (-1)^s \binom{n}{s} a_{0s}\, dy^{n-s}\, dx^s = 0. \tag{1'}$$

Fissato un punto $P(x_0, y_0)$ in R, sia $\left(\frac{dx}{ds}, \frac{dy}{ds}\right)$ una direzione qualunque uscente da esso; potremo determinarne un'altra $\left(\frac{dx}{dt}, \frac{dy}{dt}\right)$ tale che sia

$$\sum_{r=0}^{n-1} (-1)^r \binom{n-1}{r} \left(a_{0r} \frac{dy}{ds} - a_{0,r+1} \frac{dx}{ds}\right) \left(\frac{dy}{dt}\right)^{n-1-r} \left(\frac{dx}{dt}\right)^r = 0, \tag{2}$$

supposto per comodo $\left(\frac{dx}{ds}\right)^2 + \left(\frac{dy}{ds}\right)^2 = 1$ e $\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 = 1$. Anzi di queste direzioni ne esisteranno $n-1$; ma noi fisseremo l'attenzione sempre sopra una di esse, la scelta essendo indifferente per ciò che segue. Se $\left(\frac{dx}{ds}, \frac{dy}{ds}\right)$ è una direzione caratteristica, si vede subito, senza entrare in particolare, che fra le $\left(\frac{dx}{dt}, \frac{dy}{dt}\right)$ soddisfacenti alla (2) ne esiste almeno una coincidente con quella.

Osservando ora che la (2) si può scrivere sotto la forma

$$\begin{vmatrix} a_{00} \frac{dy}{ds} - a_{01} \frac{dx}{ds} & \binom{n-1}{1}\left(a_{01} \frac{dy}{ds} - a_{02} \frac{dx}{ds}\right) & \cdots\cdots & a_{0n-1} \frac{dy}{ds} - a_{0n} \frac{dx}{ds} \\ \frac{dx}{dt} & \frac{dy}{dt} & 0 \cdots\cdots & 0 \\ 0 & \frac{dx}{dt} & \frac{dy}{dt} \cdots\cdots & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 \cdots\cdots & \frac{dx}{dt} & \frac{dy}{dt} \end{vmatrix} = 0,$$

si trae subito

$$\left\{\begin{aligned} &\lambda_1 \frac{dx}{dt} = a_{00} \frac{dy}{ds} - a_{01} \frac{dx}{ds} \\ &\lambda_2 \frac{dx}{dt} + \lambda_1 \frac{dy}{dt} = \binom{n-1}{1}\left(a_{01} \frac{dy}{ds} - a_{02} \frac{dx}{ds}\right) \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ &\lambda_{r+1} \frac{dx}{dt} + \lambda_r \frac{dy}{dt} = \binom{n-1}{r}\left(a_{0r} \frac{dy}{ds} - a_{0r+1} \frac{dx}{ds}\right) \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ &\lambda_{n-1} \frac{dx}{dt} = a_{0n-1} \frac{dy}{ds} - a_{0n} \frac{dx}{ds}, \end{aligned}\right. \tag{3}$$

ove $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_{n-1}$ sono certi moltiplicatori, determinati per ogni determinata direzione $\left(\frac{dx}{dt}, \frac{dy}{dt}\right)$ soddisfacente alla (2). Quando $\left(\frac{dx}{ds}, \frac{dy}{ds}\right)$ rappresentano i coseni di direzione della tangente a una curva passante per P, si dirà che $\left(\frac{dx}{dt}, \frac{dy}{dt}\right)$ è una direzione *cotangente* in P alla curva stessa; fra quelle due direzioni sussistono le relazioni (3). Se la curva è una caratteristica esiste una direzione cotangente che coincide colla tangente alla caratteristica stessa; in tal caso le $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_{n-1}$ sono radici di un sistema d'equazioni algebriche i cui coefficienti sono formati colle a_{or}.

Introduciamo nelle (3) i coseni della normale alla curva in P, ponendo

$$\frac{dy}{ds} = \frac{dx}{dn} \quad , \quad \frac{dx}{ds} = -\frac{dy}{dn} \; ;$$

poi moltiplichiamole ordinatamente per $\frac{\partial^{n-1} z}{\partial x^{n-1}}, \frac{\partial^{n-1} z}{\partial x^{n-2}\partial y}, \dots, \frac{\partial^{n-1} z}{\partial y^{n-1}}$, e sommiamo. Allora posto

$$\mathrm{H}(z) = \sum_{s=0}^{n-1} \binom{n-1}{s} a_{0s} \frac{\partial^{n-1} z}{\partial x^{n-1-s}\partial y^s} \; , \quad \mathrm{K}(z) = \sum_{s=0}^{n-1} \binom{n-1}{s} a_{0s+1} \frac{\partial^{n-1} z}{\partial x^{n-1-s}\partial y^s} \; ,$$

si ottiene

$$\sum_{s=1}^{n-1} \lambda_s \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial^{n-2} z}{\partial x^{n-s-1}\partial y^{s-1}}\right) = \mathrm{H}(z)\frac{dx}{dn} + \mathrm{K}(z)\frac{dy}{dn} \; ; \tag{4}$$

formula fondamentale per ciò che segue. Il primo membro è una combinazione lineare di derivate lungo la cotangente.

2. Sia ancora $\mathrm{P}(x_0, y_0)$ un punto della regione R, e $\mathrm{PC}_1, \mathrm{PC}_2, \dots, \mathrm{PC}_n$ le n caratteristiche uscenti da P e disposte in guisa che, facendo ruotare nel senso positivo la tangente positiva in P a PC_1, essa vada successivamente a sovrapporsi alle tangenti positive condotte per P a $\mathrm{PC}_2, \dots, \mathrm{PC}_n$. Diremo che PC_1 e PC_n sono le caratteristiche estreme, $\mathrm{PC}_2, \dots, \mathrm{PC}_{n-2}$ le intermedie, e PC_s, PC_{s+1} due consecutive. Sussiste allora il teorema seguente:

Esiste una sol[illegible]*ell'equazione proposta continua insieme alle sue derivate fino a* [illegible]*l'ordine $n-2$ (incluse) entro una cert'area compresa tra PC_1* [illegible] *PC_n, tale che essa e le derivate ora menzionate acquistano sulle caratteristiche estreme valori dati a priori. Le derivate d'ordine $n-1$ sono discontinue attraverso le caratteristiche intermedie.*

La frase « dare sopra una curva i valori di z e delle sue derivate fino a quelle d'un cert'ordine », che si usa qui per concisione, non vuol dire che tutti quei valori possono prendersi in modo arbitrario; ben si sa che tra loro devono essere verificate delle relazioni, per modo che basta dare i valori di una derivata per ogni ordine. S'intende poi che tutti i dati devono

essere concordanti in P, e soddisfare alle condizioni di continuità necessarie. La dimostrazione si può fare usando il metodo delle approssimazioni successive, supponendo vero il teorema per l'equazione d'ordine $n-1$.

3. Insieme all'equazione proposta $F(z)=0$ consideriamo la sua aggiunta

$$G(u)=(-1)^n \sum_{s=0}^{n} \binom{n}{s} \frac{\partial^n (a_{0s}\, u)}{\partial x^{n-s}\, \partial y^s} + \cdots = 0 .$$

Si ha per cose note l'identità

$$uF(z) - zG(u) = \frac{\partial M}{\partial x} + \frac{\partial N}{\partial y}, \tag{5}$$

ove M e N sono espressioni che contengono u, z e le loro derivate fino a quelle d'ordine $n-1$. Esse possono scriversi sotto varie forme; qui conviene separare i termini contenenti le derivate d'ordine $n-1$, e ordinare il rimanente rispetto alle derivate di z. Allora con un poco d'attenzione è facile vedere che M e N si possono considerare sotto la forma seguente:

$$(6)\quad \begin{cases} M = uH(z) - (-1)^n zH(u) + \sum_{i=0}^{n-2} \varDelta_i^{(1)}(u) \frac{\partial^{n-2} z}{\partial x^i\, \partial y^{n-2-i}} + \\ \quad + \sum_{i=0}^{n-3} \varDelta_i^{(2)}(u) \frac{\partial^{n-3} z}{\partial x^i\, \partial y^{n-3-i}} + \cdots + \varDelta_1^{(n-2)}(u) \frac{\partial z}{\partial x} + \\ \quad + \varDelta_0^{(n-2)}(u) \frac{\partial z}{\partial y} + \varDelta^{(n-2)}(u) \,.\, z. \\ N = uK(z) - (-1)^n zK(u) + \sum_{i=0}^{n-2} D_i^{(1)}(u) \frac{\partial^{n-2} z}{\partial x^i\, \partial y^{n-2-i}} + \cdots + \\ \quad + D_1^{(n-2)}(u) \frac{\partial z}{\partial x} + D_0^{(n-2)}(u) \frac{\partial z}{\partial y} + D^{(n-2)}(u) \,.\, z \end{cases}$$

ove in generale $\varDelta^{(s)}(u)$ e $D^{(s)}(u)$ rappresentano espressioni lineari nelle derivate di u, dall'ordine zero all'ordine s.

Sia ora S un'area limitata dal contorno σ e tutta contenuta nella regione R. Se z e u sono rispettivamente due integrali di $F(z)=0$ e $G(u)=0$, applicando alla (5) un noto lemma, si ha

$$\int_\sigma \left(M \frac{dx}{dn} + N \frac{dy}{dn} \right) d\sigma = 0 ; \qquad (n \equiv \text{normale interna}) \tag{7}$$

supposto, beninteso, soddisfatte le necessarie condizioni di continuità.

Supponiamo che, preso un punto $P(x_0, y_0)$ di S, le caratteristiche uscenti da esso siano disposte come si è detto al § 2 (e ciò per ogni punto di S). Sia C_s il solo punto in cui la PC_s incontra σ. Avremo un triangolo curvilineo PC_1C_n composto dei triangoli curvilinei PC_1C_2, PC_2C_3, ...,

$PC_{n-1}C_n$. Considerando il contorno PC_sC_{s+1}, percorso nel senso indicato dalle lettere, porremo arco $PC_s = t_s$, arco $C_sC_{s+1} = \sigma_s$, arco $PC_{s+1} = t_{s+1}$; e allora per la (7) avremo

$$\int_{PC_s}\left(M\frac{dx}{dn_s}+N\frac{dy}{dn_s}\right)dt_s-\int_{C_{s+1}P}\left(M\frac{dx}{dn_{s+1}}+N\frac{dy}{dn_{s+1}}\right)dt_{s+1}+$$
$$+\int_{\sigma_s}\left(M\frac{dx}{dn}+N\frac{dy}{dn}\right)d\sigma_s=0,$$

ove il significato dei simboli è ben chiaro. Sommando queste formule rispetto all'indice s da $s=1$ a $n-1$, si ottiene:

$$(8)\quad \sum_{s=1}^{n-1}\int_{PC_s}\left(M\frac{dx}{dn_s}+N\frac{dy}{dn_s}\right)dt_s-\sum_{s=1}^{n-1}\int_{C_{s+1}P}\left(M\frac{dx}{dn_{s+1}}+N\frac{dy}{dn_{s+1}}\right)dt_{s+1}=$$
$$=-\int_{\sigma}\left(M\frac{dx}{dn}+N\frac{dy}{dn}\right)d\sigma,$$

ove σ è percorso nel senso C_1C_n. L'integrale esteso a $PC_s (s \neq 1, n)$ nella prima sommatoria sarebbe evidentemente uguale all'integrale esteso allo stesso arco nella seconda sommatoria qualora le derivate di u e z dall'ordine zero all'ordine $n-1$, le quali compariscono in M e N, fossero continue attraverso PC_s. Per la z supporremo che ciò avvenga, ma non per la u; inquantochè, per raggiungere la mèta che abbiamo in vista, dobbiamo supporre che u sia una soluzione dell'equazione aggiunta rispondente al teorema del § 2; ritenendo per ora arbitrariamente scelti i dati sulle caratteristiche estreme. In questa ipotesi le derivate d'ordine $n-1$ di u sono discontinue attraverso le caratteristiche intermedie; perciò l'uguaglianza degli integrali di cui sopra non è evidente. Tuttavia sussiste ancora. Infatti, l'espressione

$$M\frac{dx}{dn_s}+N\frac{dy}{dn_s}=u\left(H(z)\frac{dx}{dn_s}+K(z)\frac{dy}{dn_s}\right)-(-1)^n\left(H(n)\frac{dx}{dn_s}+K(u)\frac{dy}{dn_s}\right)$$
$$+M'\frac{dx}{dn_s}+N'\frac{dy}{dn_s}\qquad \text{(vedi le (6))}$$

si può trasformare mediante la formula (4); osservando però, e questo è l'importante (vedi § 1), che il simbolo $\frac{d\varphi}{dt_s}$ prende il significato di derivata lungo la caratteristica PC_s, giacchè $\frac{dx}{dn_s}, \frac{dy}{dn_s}$ si riferiscono a questa carat-

teristica. Si ha allora facilmente

$$M\frac{dx}{dn_s}+N\frac{dy}{dn_s}=\sum_{r=1}^{n-1}\frac{d}{dt_s}\lambda_r^{(s)}\left(u\frac{\partial^{n-2}z}{\partial x^{n-r-1}\partial y^{r-1}}-(-1)^n z\frac{\partial^{n-2}u}{\partial x^{n-r-1}\partial y^{r-1}}\right)-$$

$$-\sum_{r=1}^{n-1}\left(\frac{d(u\lambda_r^{(s)})}{dt_s}\frac{\partial^{n-2}z}{\partial x^{n-r-1}\partial y^{r-1}}-(-1)^n\frac{dz\lambda_r^{(s)}}{dt_s}\frac{\partial^{n-2}u}{\partial x^{n-r-1}\partial y^{r-1}}\right)$$

$$+M'\frac{dx}{dn_s}+N'\frac{dy}{dn_s};$$

e quindi

$$\int_{PC_s}\left(M\frac{dx}{dn_s}+N\frac{dy}{dn_s}\right)dt_s=$$

$$(9)\qquad =\sum_{r=1}^{n-1}\left|\lambda_r^{(s)}\left(u\frac{\partial^{n-2}z}{\partial x^{n-r-1}\partial y^{r-1}}-(-1)^n z\frac{\partial^{n-2}u}{\partial x^{n-r-1}\partial y^{r-1}}\right)\right|_P^{C_s}+\int_{PC_s}\Phi_s\,dt_s,$$

ove Φ_s non contiene più derivate d'ordine $n-1$.

Questa formula dimostra l'asserto. Si conclude dunque che nella (8) gl'integrali che compariscono nel primo membro si elidono due a due, e restano solamente il primo integrale della prima sommatoria e l'ultimo della seconda; onde si ha

$$\sum_{r=1}^{n-1}\left|\lambda'_r\left(u\frac{\partial^{n-2}z}{\partial x^{n-r-1}\partial y^{r-1}}-(-1)^n z\frac{\partial^{n-2}u}{\partial x^{n-r-1}\partial y^{r-1}}\right)\right|_P^{C_1}+$$

$$(10)\qquad +\sum_{r=1}^{n-1}\left|\lambda_r^{(n)}\left(u\frac{\partial^{n-2}z}{\partial x^{n-r-1}\partial y^{r-1}}-(-1)^n z\frac{\partial^{n-2}u}{\partial x^{n-r-1}\partial y^{r-1}}\right)\right|_P^{C_n}=$$

$$-\int_{PC_1}\Phi_1\,dt_1-\int_{PC_n}\Phi_n\,dt_n-\int_\sigma\left(M\frac{dx}{dn}+N\frac{dy}{dn}\right)d\sigma.$$

Data la u come abbiamo detto, e dati i valori di z e delle sue derivate fino a quelle dell'ordine $n-1$ sopra il contorno σ, l'integrale esteso a σ si può considerare come noto. Per conseguenza se fosse possibile di scegliere i valori iniziali di u e sue derivate per modo che risultasse $\Phi_1=0$ lungo PC_1 e $\Phi_n=0$ lungo PC_n, la (10) fornirebbe un'equazione d'ordine $n-2$, cui dovrebbe soddisfare la z in S; e la risoluzione del problema di Cauchy per l'equazioni d'ordine n verrebbe così ridotta, col metodo di Riemann, alla risoluzione dello stesso problema per l'equazione d'ordine $n-2$. Ma osservando le espressioni di Φ_1, M' e N', e riflettendo che $\frac{du}{dt_1}=\frac{\partial u}{\partial x}\frac{dx}{dt_1}+$ $+\frac{\partial u}{\partial y}\frac{dy}{dt_1}$, è facile vedere che alla Φ_1 può darsi la forma

$$\Phi_1=\sum_{i=0}^{n-2}\frac{\partial^{n-2}z}{\partial x^i\partial y^{n-2-i}}Q_i^{(1)}(u)+\sum_{i=0}^{n-3}\frac{\partial^{n-3}z}{\partial x^i\partial y^{n-3-i}}Q_i^{(2)}(u)+$$

$$+\cdots+\frac{\partial z}{\partial x}Q_1^{(n-2)}(u)+\frac{\partial z}{\partial y}Q_0^{(n-2)}(u)+zQ^{(n-2)}(u),$$

ove $Q^{(s)}(u)$ è un'espressione lineare in u d'ordine s. Ora u è una soluzione dell'aggiunta rispondente al teorema del § 2, e la scelta dei valori di u e delle sue derivate fino a quelle d'ordine $n-2$ è ancora in nostro arbitrio. Perchè risultasse $\Phi_1 = 0$ bisognerebbe scegliere quei valori in guisa che fosse $Q_i^{(s)}(u) = 0$ per ogni valore dei due indici; il che è evidentemente impossibile in generale, perchè il numero delle equazioni $Q_i^{(s)}(u) = 0$ è esuberante. Per superare questa difficoltà bisogna modificare la formula (10) mediante l'artificio che segue.

Indichiamo con K_{hi} certe espressioni da determinarsi, non contenenti la z e le sue derivate, bensì la u e le sue derivate. Allora considerando l'espressione

$$\frac{d}{dt_1}\left\{\sum_{i=0}^{h} u K_{hi} \frac{\partial^h z}{\partial x^i \partial y^{h-i}}\right\},$$

è facile dedurre l'identità seguente:

$$\sum_{i=0}^{h}\left| u K_{hi} \frac{\partial^h z}{\partial x^i \partial y^{h-i}}\right|_{P}^{C_1} = \int_{PC_1} u K_{hh} \frac{\partial^{h+1} z}{\partial x^{h+1}} \frac{dx}{dt_1} dt_1 + \\ + \sum_{i=0}^{h} \int_{PC_1} \frac{d K_{hi} u}{dt_1} \frac{\partial^h z}{\partial x^i \partial y^{h-i}} dt_1 + \qquad (K_{h,-1} = 0) \\ + \sum_{i=0}^{h} \int_{PC_1} u \left(K_{hi-1} \frac{dx}{dt_1} - K_{hi} \frac{dy}{dt_1}\right) \frac{\partial^{h+1} z}{\partial x^i \partial y^{h+1-i}} dt_1,$$

nella quale potremo fare $h = 0, 1, 2 \ldots n-3$. Da esse si ottengono altrettante identità sostituendo t_n a t_1, e il simbolo K'_{hi} a K_{hi}. Se si sommano tutte queste identità con la (10), si viene a sostituire alla (10) una formula della stessa natura, ma molto più generale, perchè in essa compariranno le indeterminate K_{hi} e K'_{hi}, rispettivamente in numero di $\dfrac{(n-1)(n-2)}{2}$. Non scriveremo per disteso questa formula, perchè è complicata, e l'averla sott'occhio non agevolerebbe di molto i nostri ragionamenti. Pel nostro scopo basta osservare che nella nuova formula tutta l'espressione che deve essere integrata lungo PC_1 è ancora lineare (com'era la Φ_1) rispetto a z e alle sue derivate fino all'ordine $n-2$, e che i coefficienti di esse sono lineari rispetto alle quantità uK_{hi}. Perciò uguagliando a zero quei coefficienti, ad eccezione di quelli appartenenti a $\dfrac{\partial^{n-2} z}{\partial x^{n-2}}, \dfrac{\partial^{n-3} z}{\partial x^{n-3}}, \ldots, \dfrac{\partial z}{\partial x}, z$, si ottengono $\dfrac{(n-1)(n-2)}{2}$ equazioni atte a determinare le K_{hi}. Lo stesso dicasi per l'espressione che deve essere integrata lungo PC_n. Si vede dunque che in ultima analisi avremo una formula, che indicheremo con (F), il cui primo membro sarà lineare dell'ordine $n-2$ rispetto alla z, pensata funzione del

punto P; e il 2° membro, oltre l'integrale esteso a σ che comparisce nella (10), conterrà due integrali del tipo

$$\int_{PC_1} \Psi_1\, dt \quad , \quad \int_{PC_n} \Psi_n\, dt_n ,$$

con Ψ_1 e Ψ_n della forma

$$\Psi_1 = \sum_{i=1}^{n-2} \frac{\partial^i z}{\partial x_i} R_{n-1-i}(u) + z T_{n-2}(u)$$

$$\Psi_n = \sum_{i=1}^{n-2} \frac{\partial^i z}{\partial x^i} R'_{n-1-i}(u) + z T'_{n-2}(u) ,$$

ove R_{n-1-i}, R'_{n-1-i}, T'_{n-2}, T'_{n-2} sono espressioni lineari rispetto a u e sue derivate dell'ordine indicato dall'indice. Se ora si suppone d'aver scelto sopra PC_1 e PC_n i valori di u e delle sue derivate fino a quelle dell'ordine $n-2$ in guisa che lungo PC_1 risulti

$$R_{n-1-i}(u) = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n-2) \quad , \quad T_{n-2}(u) = 0 ,$$

e lungo PC_n

$$R'_{n-1-i}(u) = 0 \quad (i = 1, \dots, n-2) \quad , \quad T'_{n-2}(u) = 0 ,$$

nel secondo membro della (F) resterà soltanto l'integrale esteso a σ. Quelle equazioni di condizione sono rispettivamente in numero di $n-1$; ossia tante quante sono le derivate

$$\frac{\partial^{n-2} u}{\partial x^{n-2}} , \frac{\partial^{n-3} u}{\partial x^{n-3}} , \dots , \frac{\partial u}{\partial x} , u ,$$

i cui valori sopra PC_1 e PC_n, in virtù del teorema del § 2, erano ancora in nostro arbitrio.

Concludiamo dunque che il metodo di Riemann, applicato nella maniera accennata, riduce la risoluzione del problema di Cauchy per un'equazione d'ordine n alla risoluzione dello stesso problema per un'equazione d'ordine $n-2$; alla quale poi si dovrà riapplicare il metodo; e così via, fino a che si giungerà alla z cercata, o ad un'equazione lineare del primo ordine per la quale il problema di Cauchy si sa risolvere.

Naturalmente molte e importanti questioni complementari restano da studiare; i risultati precedenti non sono che un primo passo verso una trattazione generale e sistematica del difficile problema.

Chimica. — *Sulla riduzione del nucleo furanico* [1]. Nota di M. Padoa e U. Ponti, presentata dal Socio G. Ciamician.

I buoni risultati ottenuti da uno di noi [2] con la riduzione del pirrolo a pirrolidina impiegando come riducente l'idrogeno gassoso e come catalizzatore il nickel, facevano sperare che pure un nucleo analogo a quello pirrolico, e cioè il furanico, si sarebbe lasciato nello stesso modo idrogenare. Qui è bene ricordare che dal furano e dai suoi derivati non erano finora stati ottenuti direttamente prodotti di idrogenazione, all'infuori di un solo caso, quello cioè dell'α α-difenilfurano, che Kapf e Paal [3] ridussero in soluzione alcoolica con sodio. ottenendo un prodotto a maggior contenuto d'idrogeno che essi ritennero essere l'α α-tetraidrodifenilfurano; corpo quest'ultimo, che per altra via non venne finora preparato. È quasi superfluo notare che la principalissima difficoltà che si presenta a chi tenti la riduzione dei corpi furanici coi soliti metodi, è l'estrema facilità con cui quelli si trasformano in resine quando si trovino a contatto con reattivi energici. Perciò non sarebbe forse attuabile l'idea esposta recentemente da S. Fokin [4] di operare la riduzione per via elettrolitica.

Il corpo furanico da noi preso a studiare fu quello più comune, e cioè il *furfurolo*; si operò nel modo già descritto nel lavoro citato sopra, ad una temperatura di poco superiore al punto d'ebollizione del furfurolo, e cioè a circa 190°.

Si poteva cercare di dedurre ciò che sarebbe avvenuto, per confronto con quanto era stato notato da Sabatier e Senderens per l'idrogenazione della benzaldeide [5]; questa sostanza fatta passare allo stato di vapore mescolata ad idrogeno, sul nickel ridotto, a 225° si scomponeva in parte in ossido di carbonio e benzolo, ed in parte si riduceva direttamente a toluolo, senza che si osservasse traccia di alcool benzilico. Per analogia noi avremmo dovuto ottenere furano e metilfurano; ma le cose andarono diversamente. Di furano non osservammo traccie sensibili; la massima parte del prodotto era costituita da alcool furilico; con esso si riscontrò piccola quantità di furfurolo inalterato e quantità ancora minori di altri prodotti che, come vedremo subito, rappresentavano stadî più avanzati di idrogenazione.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Bologna.

(2) Rend. Acc. Lincei, 1906, I, 219.

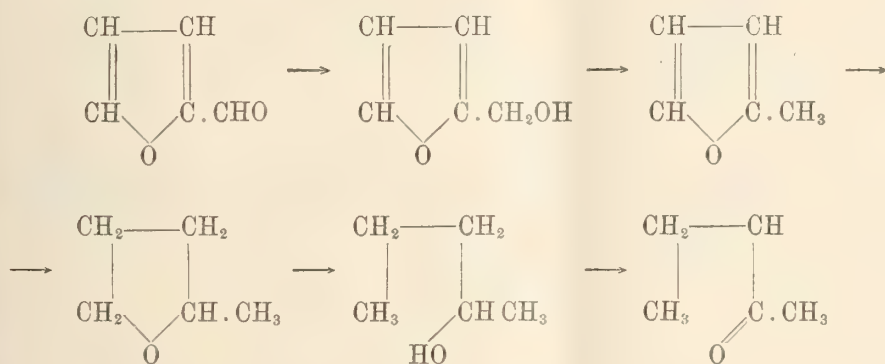
(3) Berichte XXI, 3057.

(4) Zeitschrift für Elektrochemie, 1906, *12*, 749.

(5) Nouvelles méthodes générales d'hydrogénation (1905), pag. 81, 155.

Al fine di avere maggiori quantità di questi ultimi, partimmo direttamente dall'alcool furilico idrogenandolo col solito metodo ed alla medesima temperatura. Ne uscirono svariati prodotti che sono dovuti dapprima alla riduzione del gruppo laterale, poi alla idrogenazione dei due doppi legami del nucleo, e finalmente all'apertura del nucleo stesso, come si può vedere dalle seguenti formule:

$$\begin{array}{c} CH{=\!=}CH \\ CH\diagdown\ \diagup C.CHO \\ O \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH{=\!=}CH \\ CH\diagdown\ \diagup C.CH_2OH \\ O \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH{=\!=}CH \\ CH\diagdown\ \diagup C.CH_3 \\ O \end{array} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{array}{c} CH_2{-\!-}CH_2 \\ CH_2\diagdown\ \diagup CH.CH_3 \\ O \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2{-\!-}CH_2 \\ CH_3\quad \diagup CH\,CH_3 \\ HO \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2{-\!-}CH \\ CH_3\quad /\!/ C.CH_3 \\ O \end{array}$$

Come si vede l'alcool furilico passò ad α-metilfurano (silvano); questo a sua volta addizionando $2H_2$ diede metiltetraidrofurano. Dipoi si aperse il nucleo e precisamente in modo tale da rimanere l'ossigeno attaccato all'atomo di carbonio legato al metile [1].

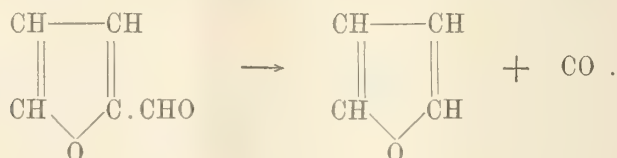
In tal modo si formano un alcool amilico secondario (e precisamente il pentanol-2) ed il metilpropilchetone. Le precedenti esperienze di Sabatier e Senderens [2] spiegano la presenza contemporanea di queste due sostanze: infatti questi autori hanno dimostrato che gli alcoli secondari fatti passare sul nickel fra 150°-250°, perdono idrogeno e danno il chetone corrispondente; e che la reazione è reversibile a temperature inferiori. Noi abbiamo posto, come termine intermedio, il pentanol-2 fra metiltetraidrofurano e metilpropilchetone; infatti sarebbe difficile ammettere che il secondo si trasformasse direttamente nel terzo, poichè occorrerebbe anche ammettere che l'idrogeno saltasse dal secondo al quinto atomo di carbonio.

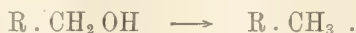
Con ciò noi abbiamo ottenuto una graduale e sistematica idrogenazione del nucleo furanico; è notevole la maggior resistenza alla riduzione dell'ossigeno del nucleo rispetto a quello della catena laterale, resistenza che corrisponde alla stabilità dell'anello eterociclico pentatomico.

(1) In ciò vi ha una notevole analogia coi fatti osservati con l'applicazione del metodo di Zeisel per la determinazione dei gruppi ossi-alchilici. Quando si fa reagire l'acido iodidrico su un etere che contenga due radicali diversi attaccati all'ossigeno, si forma il ioduro del radicale alchilico più piccolo e l'ossigeno rimane attaccato al radicale più grande.

(2) L. c., pag. 152, 82-83.

Abbiamo poi voluto verificare se il furfurolo si possa scindere in ossido di carbonio e furano, come la benzaldeide si scompone in ossido di carbonio e benzolo, sempre in presenza del nickel, al disopra di 200°; infatti il risultato fu affermativo:

$$\begin{array}{c} CH\text{——}CH \\ \Vert \qquad \Vert \\ CH \diagdown \diagup C.CHO \\ O \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH\text{——}CH \\ \Vert \qquad \Vert \\ CH \diagdown \diagup CH \\ O \end{array} + CO .$$

Fra i passaggi ottenuti, quello dal gruppo alcoolico al metile non fu ancora ottenuto col nickel; e probabilmente potrà essere esteso ad altri alcool:

$$R.CH_2OH \longrightarrow R.CH_3 .$$

Questi risultati ci sembrano non privi d'interesse, sia per sè stessi, sia perchè fanno credere che si possano rilevare nuovi fatti sperimentando sopra sostanze analoghe. Dato poi il carattere reversibile di molte di queste reazioni, come dimostrano precedenti esperienze [1], sarebbe da sperare di poter passare da corpi a catena aperta a corpi ciclici più o meno idrogenati, con l'ossigeno nel nucleo. Di più non vogliamo dire, finchè non siano portate a termine le esperienze che stiamo facendo.

Ciò posto esporremo brevemente i particolari sperimentali della nostra ricerca.

Idrogenazione del furfurolo. — La disposizione dell'esperienza fu, come già si disse, quella più volte descritta altrove, e la temperatura venne mantenuta intorno ai 190°. Facemmo passare tanto furfurolo da avere circa 30 cmc. di prodotto; in quest'ultimo si trovava ancora del furfurolo inalterato, come vedemmo a mezzo della caratteristica colorazione rossa con anilina e acido acetico. Per liberare i prodotti di riduzione dal furfurolo, li agitammo con bisolfito; in seguito, dopo averli estratti con etere e seccati con carbonato potassico anidro, li distillammo frazionatamente. Fino a 150° passarono piccole quantità di liquido di odore etereo pungente; la maggior parte del prodotto accennava a bollire verso i 170°; per evitare possibili alterazioni, lo distillammo a pressione ridotta. A 24 mm. la quasi totalità della sostanza passò negli 84°: era un liquido incoloro, piuttosto denso, di odore speciale. Per quanto un solo frazionamento non ci garantisse della assoluta purezza

[1] Vedi ad es. Sabatier e Senderens, l. c., pag. 139; Carrasco e Padoa, questi Rendiconti, 1906, I, 699.

del prodotto, pure lo analizzammo [1] per avere qualche indizio sulla sua natura probabile:

Calcolato per $C_5H_6O_2$		Trovato
C	61.20	60.76
H	6.17	6.48

Come si vede, la composizione trovata corrisponde abbastanza bene a quella dell'*alcool furilico*; ad identificarlo completamente ci servì il lavoro di Erdmann [2]. Il nostro prodotto era miscibile in qualunque rapporto coll'acqua; dava col fuscello una colorazione verde-azzurra intensa; con la benzaldeide dava la caratteristica colorazione verde. Il punto d'ebullizione corrisponde a quello trovato da Erdmann (79° a 17 mm., 84° a 24 mm.). Preparammo l'etere difenilcarbammico del nostro alcool furilico facendolo reagire col cloruro dell'acido difenilcarbammico; il composto ottenuto fondeva, come quello di Erdmann, a 97°-98°. L'analisi diede i numeri seguenti:

	Calcolato	Trovato
C	73.73	73.76
H	5.15	5.19

Per riconoscere gli ulteriori prodotti di riduzione passammo alla Idrogenazione *dell'alcool furilico.* Fu preparato colle norme date da Erdmann nel lavoro citato, facendo agire l'idrato sodico sul furfurolo; il prodotto ottenuto corrispondeva per tutti i caratteri all'alcool di Erdmann. Ne sottoponemmo circa 90 gr. alla riduzione mantenendo la temperatura intorno ai 190°; i prodotti condensati si suddividevano in due strati liquidi, di cui l'inferiore era quasi tutta acqua. Dopo aver disidratata la massa con solfato di magnesio anidro, procedemmo ad una distillazione frazionata; separammo parecchie frazioni i cui punti d'ebullizione andavano da 60° a 185°. Manifestamente eravamo in presenza di un miscuglio di parecchi prodotti: e il mezzo che ci sembrò migliore per separarli fu di ripetere parecchie volte un frazionamento sistematico. Riuscimmo così a ottenere cinque frazioni che bollivano rispettivamente a 64°-65, 78°-79°, 100°-102°, 115°-117°, 175°-180°.

I. La prima frazione, di odore etereo pungente, quasi insolubile nell'acqua, ingialliva rapidamente all'aria e alla luce e resinificava con estrema facilità: segno evidente che si trattava ancora di un corpo furanico. E di fatto dava col fuscello una vivace colorazione verde-smeraldo; non dava nè le reazioni del gruppo carbonilico, nè quelle dei gruppi alcoolici. Da questi caratteri, e più che altro dal punto d'ebullizione, si era condotti ad ammettere che la sostanza fosse *α-metilfurano o silvano* (punto d'ebullizione 65°). Speravamo che l'analisi lo avrebbe confermato; ma il risultato non ne fu

[1] Tutte le analisi qui riportate furono eseguite col nuovo apparecchio Carrasco-Plancher; con questo metodo, oltre che le comuni combustioni, si eseguiscono con particolare comodità e sicurezza quelle dei liquidi volatili.

[2] Berichte XXXV, 1851.

completamente soddisfacente, a causa delle piccole quantità che dovemmo frazionare, e dell'inquinamento dovuto alla frazione successiva che per la sua natura chimica non poteva manifestamente essere sottratta con reattivi, e neppure separata per distillazione, data la poca differenza dei punti d'ebullizione. Le tre analisi seguenti corrispondono a tre frazioni ottenute per distillazioni successive, e i numeri vanno come si vede accostandosi ai calcolati per metilfurano; la composizione trovata è evidentemente quella di una miscela di quest'ultimo corpo con metiltetraidrofurano.

	Calcolato per metilfurano	Calcolato per metiltetraidrofurano	Trovato I	II	III
C	73.13	69.71	70.85	70.91	71.42
H	7.37	11.71	9.20	9.20	9.14

II. La seconda frazione, di odore etereo spiccato, simile a quello dell'etere acetico, si scioglieva in parte in acqua, rimaneva inalterata sotto l'azione della luce e non resinificava nè con acido cloridrico concentrato, nè con potassa. Non dava nè le reazioni del gruppo carbonilico, nè quelle dei gruppi alcoolici; non dava la reazione col fuscello.

Fu analizzato direttamente:

	Calcolato per $C_5H_{10}O$	Trovato
C	69.71	69.71
H	11.71	11.45

La composizione, il punto d'ebullizione ed i caratteri corrispondono a quelli del *tetraidro-α-metilfurano*.

III. La terza frazione, di odore chetonico speciale, quasi di frutta, era pochissimo solubile in acqua; reagiva con cloridrato di semicarbazide in soluzione acquosa con acetato sodico dando un semicarbazone ben cristallizzato in aghi, che, dopo ripetute cristallizzazioni dall'acqua bollente, fondeva a 108°. Inoltre con iodo e potassa dava iodoformio: ciò che indicò trattarsi di un chetone col carbonile in posizione 2.

L'analisi del semicarbazone ci fornì i numeri seguenti:

	Calcolato per $C_6H_{13}ON_3$	Trovato
C	50.27	50.18
H	9.14	9.28

La composizione corrisponde a quella del semicarbazone del *metilpropilchetone*; così pure il punto di fusione [1]. Dal metilpropilchetone di Kahlbaum (che ha gli stessi caratteri del corpo da noi ottenuto) fu pure preparato il semicarbazone che fondeva anche a 108°, e così pure fondeva una miscela dei due semicarbazoni.

[1] Scholtz, Ber. XXIV, I, 611 (1895), dà il p. f. 101°; Bouvault (Bull. Soc. Chim. 1903, I, 225, dà 112° (corr.); Blaise e Luttringer, Bull. Soc. Chim. (3), *33*, 816, 831, danno 110°.

IV. La quarta porzione, che era assai scarsa, presentava tutti i caratteri di un alcool secondario: reagiva con cloruro di benzoile (metodo di Schotten e Baumann) dando un derivato liquido; così pure con fenilisocianato. Dopo essere stato trattato con bisolfito (eliminazione di traccie di chetone), reagiva ancora con iodo e potassa dando iodoformio: segno evidente che il corpo conteneva l'aggruppamento $CH_3 — CH.OH —$.

Il punto d'ebullizione, l'odore caratteristico e le varie reazioni citate, ci persuasero trattarsi del *pentanol*-2. Nè d'altra parte era pensabile che si potesse formare nessun altro alcool: infatti il chetone precedentemente descritto non può provenire che dal *pentanol*-2. La scarsità del prodotto non ci permise di purificarlo a sufficienza per eseguirne un'analisi.

La quinta porzione fu identificata per alcool furilico inalterato.

Scissione del furfurolo in ossido di carbonio e furano. — Facendo passare vapori di furfurolo sul nickel ridotto a 270°, si ebbe un abbondante sviluppo di un gas che fu facile riconoscere per ossido di carbonio: infatti esso veniva assorbito pressochè completamente da una soluzione cloridrica di cloruro rameoso; la parte non assorbita era anidride carbonica formatasi, nelle condizioni dell'esperienza, dall'ossido di carbonio [1].

Riuscimmo poi a stento a condensare piccole quantità di un liquido volatilissimo che non dava più le reazioni del furfurolo e che tuttavia col fuscello dava una colorazione verde-smeraldo. Evidentemente si era formato del furano; ma per la sua grande volatilità (p. d'eb. circa 31°) nella corrente gassosa, non potemmo averne tanto da purificarlo e analizzarlo.

Chimica. — *Ossidazioni elettrolitiche in presenza di fluoro-ioni.* Nota di M. G. Levi e F. Ageno [2], presentata dal Socio R. Nasini.

3) *Ossidazione dei sali ammoniacali e dell'ammoniaca.* — Anche questo tipo di ossidazione riesce molto interessante sia dal punto di vista pratico che da quello teorico. Dalle recenti ricerche di Müller e Spitzer [3] risulta che per ossidazione elettrolitica di sali ammoniacali in soluzione alcalina, si possono ottenere azoto, nitrito e nitrato; per potenziali sufficientemente elevati, si ottengono essenzialmente azoto e nitrato. I rendimenti in nitrato ottenuti da Müller con anodo di platino raggiungono il valore massimo del 37 %. Noi elettrolizzammo [4] o soluzioni di solfato ammonico alcaline

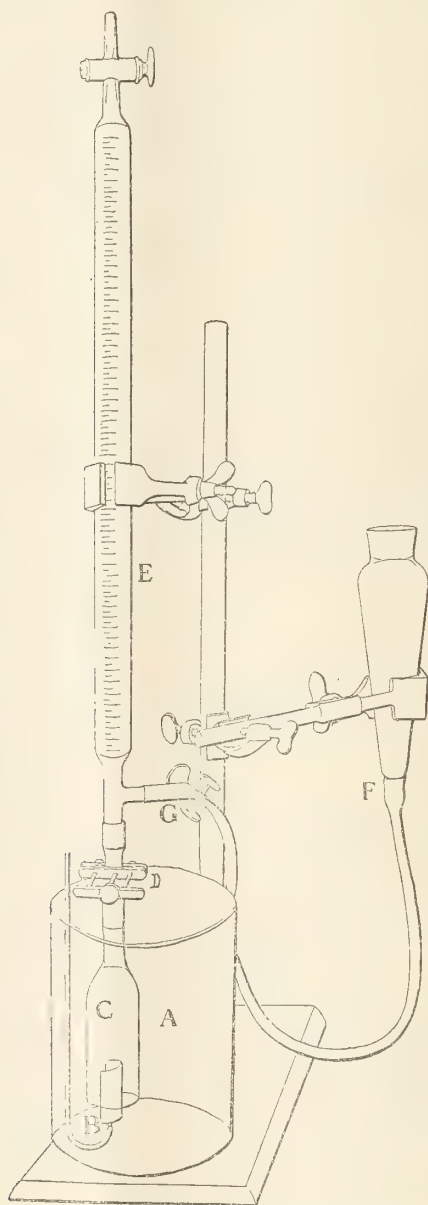
(1) Sabatier e Senderens, l. c., pag. 159.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Padova e di cui fu presentato un riassunto alla Sezione X del VI Congresso internazionale di chimica applicata tenutosi in Roma nel marzo-aprile di questanno. V. pag. 549.

(3) Zeitschr. f. Elektrochemie, XI, 917, 1905.

(4) Essendosi presentata l'occasione per queste elettrolisi di sali ammoniacali di eseguire parecchie analisi di gas anodici, abbiamo pensato ad un dispositivo che permettesse

per idrato sodico o potassico, oppure soluzioni di ammoniaca libera, in pre-

senza di fluoruro sodico o potassico; gli elettrodi furono sempre di platino

---

meglio e più comodamente degli altri adottati finora la raccolta dei gas all'anodo e la loro analisi diretta senza bisogno del solito travasamento nella buretta di Hempel. Tenere l'anodo in un diaframma chiuso da un tappo di gomma e raccogliere i gas dal diaframma

liscio ed il catodo era separato da un diaframma contenente soluzione al 20 % di idrato sodico o potassico a seconda che era sodico o potassico il fluoruro adoperato.

Si fece sempre l'analisi dei gas anodici, determinando l'ossigeno per assorbimento con pirogallato e calcolando il resto come azoto e si determinarono pure il nitrito ed il nitrato formatisi. Il nitrito veniva determinato volumetricamente con soluzione di permanganato secondo le norme consigliate dal Treadwell [1] ed il nitrato col metodo di Schultze e Tiemann [2] tenendo conto naturalmente del biossido d'azoto dovuto al nitrito. Si elettrolizzarono sempre soluzioni normali rispetto all'ammoniaca e all'idrato alcalino quando si trattava di sali ammoniacali, e tre volte normali per ammoniaca quando si trattava di ammoniaca libera; le soluzioni contenevano quantità diverse di fluoruro che verranno poi indicate. I rendimenti vennero calcolati in azoto, ossigeno, nitrito e nitrato.

---

stesso è metodo pericoloso che porta sempre con sè delle perdite di gas dovute a diffusione attraverso il diaframma stesso; raccogliere i gas nello spazio fuori del diaframma importa necessariamente l'impiego di un tappo a tenuta perfetta che chiuda tutta la cella e che quindi qualche volta dev'essere molto grande; non è sempre facile avere a disposizione un tappo simile di gomma ed è molto incomodo applicarlo di sughero rendendosi necessario l'uso di mastici che formano una chiusura troppo poco maneggiabile. Tutti i metodi poi si prestano male quando si tratta specialmente di raccogliere piccole quantità di gas e dovendosi prima spostare molte volte l'aria nella cella; infine tutti i metodi implicano ancora un travasamento di gas dalla campanella di raccolta immediata alla buretta di Hempel o di altro apparecchio d'analisi. Il dispositivo che noi descriviamo elimina tutti gl'inconvenienti, permette di raccogliere facilmente anche piccolissima quantità di gas in una cella elettrolitica completamente aperta, serve direttamente da buretta di Hempel ed è di facilissima costruzione. Nella figura annessa, A rappresenta la cella elettrolitica, B l'elettrodo al quale si svolgono i gas da raccogliersi e al quale si può dare con tutta facilità la forma speciale ricurva indicata, saldando l'elettrodo di platino ad un tubo di vetro ricurvo nel quale poi si versa un po' di mercurio per il contatto coi reofori. L'elettrodo entra per $^2/_3$ della sua altezza nella campanella C che è unita per mezzo del tubo di gomma e della pinza D (sostituibili, volendo, con un rubinetto di vetro a lume largo), alla buretta E graduata e provvista lateralmente di un livellatore F. Le parti C, E ed F possono essere riempite con la soluzione stessa da elettrolizzarsi; si chiude la pinza G e si capovolge la buretta sopra l'elettrodo tenendo aperto D: i gas si raccolgono nella buretta e se ne può leggere facilmente il volume alla pressione atmosferica, chiudendo D, aprendo G e livellando con F. Dalla buretta stessa manovrando il livellatore, i gas possono essere direttamente e senza disturbare minimamente la cella e l'elettrolisi, passati nelle opportune pipette di Hempel per l'analisi. Durante l'analisi i gas che continuano a svolgersi nell'elettrolisi possono essere raccolti in C.

[1] Treadwell, analytische Chemie, II Bd., pag. 414.

[2] » » » » » 305.

TABELLA III.

Soluzioni di solfato ammonico.

	I	D_A	V	Amp. ora	N_2 %	O_2 %	Nitrito %	Nitrato %
1) Senza fluoruro	0.5	0.083	6.2	4.59	26.25	3.77	9.11	44.93
2) »	»	»	5.2	10.15	—	—	3.58	43.16
3) 2 % NaFl	»	»	5.6	6.26	18.26	7.03	4.26	61.47 (?)
4) »	»	»	5.2	4.95	31.16	0.48	2.07	47.23
5) »	»	»	4.8	10.66	—	—	1.14	50.51
6) 3 % NaFl	»	»	5.2	5.93	26.43	2.43	3.86	48.97
7) »	»	»	5.2	5.61	24.71	2.57	3.51	52.26

TABELLA IV.

Soluzioni di ammoniaca.

	I	D_A	V	Amp. ora	N_2 %	O_2 %	Nitrito %	Nitrato %
1) 2 % KFl	0.5	0.083	6.8	3.38	30.9	0.65	1.03	42.47
2) »	»	»	6.5	5 27	26.24	1.36	1.55	52.14

Anche in quest'ossidazione dell'ammoniaca si manifesta debole ma evidente l'azione di fluoro-ioni nel senso che la presenza loro fa costantemente aumentare il rendimento in nitrato e cioè di quel composto cui corrisponde il potenziale più elevato; gli aumenti nel rendimento non sono molto elevati e si aggirano intorno al 5 %, in un solo caso e precisamente nell'elettrolisi 3) si ebbe un aumento di circa il 16 % aumento che però restò eccezionale e non ci riuscì più di verificare; consideriamo quindi per ora quel risultato un po' dubbio quantunque non abbiamo ragione alcuna per ammettere cause d'errore in quest'esperienza. Del resto il fatto stesso dei valori un po' oscillanti che si ottengono in queste elettrolisi anche se eseguite in condizioni apparentemente identiche, come pure i rendimenti in nitrato e nitrito da noi ottenuti (senza fluoruro) sempre superiori a quelli di Müller e Spitzer, fanno ritenere che anche cause impercettibili dovute per es. a diversità nell'aspetto fisico dell'anodo, a traccie d'impurità contenute nelle soluzioni o simili possano notevolmente influenzare i risultati finali. Nè la durata dell'elettrolisi, nè la quantità di fluoruro sembrano esercitare un'influenza costante, così pure l'elettrolisi di soluzioni di ammoniaca libera sembrano condurre presso a poco agli stessi risultati di quelle di soluzioni di solfato ammoniaco. Infine anche dai nostri risultati come da quelli di Müller e Spitzer si nota sempre una perdita considerevole nel lavoro compiuto dalla corrente, perdita che si aggira intorno al 20 % meno nel caso eccezionale già contemplato dell'elettrolisi 3) in cui scenderebbe al 9 %. Se i risultati di quell'elettrolisi fossero sicuramente giusti, parrebbe che le perdite maggiori dovessero derivare da una riduzione del nitrato formatosi che in quel caso sarebbe avvenuta in grado minore; nessuna ragione plausibile però, come già hanno notato i nostri predecessori nell'argomento, giustifica la possibilità di una simile riduzione ed

anche noi non troviamo per ora spiegazioni possibili della perdita di corrente osservata.

4) *Ossidazione dei sali manganosi.* — Questo caso di ossidazione è già stato esaminato da Skirrow e noi ricordiamo le nostre esperienze più che altro perchè ci hanno offerto occasione di eseguire una specie di determinazione spettroscopica di permanganato che potrebbe trovar applicazione in qualche caso ed eventualmente anche essere estesa alla determinazione analitica di qualche altra sostanza. Noi elettrolizzammo soluzioni solforiche e fluoridriche di solfato manganoso. Le soluzioni solforiche se non contengono una quantità d'acido sufficiente, danno per elettrolisi solfato manganico riconoscibile al colore che assume la soluzione e un precipitato bruno di idrato di biossido di manganese; una soluzione N/5 di solfato manganoso e 8 norm. per acido solforico elettrolizzata con 0,5 ampère fino a che certamente tutto il sale manganoso era scomposto diede soltanto solfato manganico; la stessa soluzione di sale manganoso invece 4 norm. per acido fluoridrico elettrolizzata nelle stesse condizioni della precedente diede luogo ad abbondante formazione anche di acido permanganico. Che veramente acido permanganico fosse presente nel II caso e non nel I ce l'indicò lo spettro d'assorbimento della soluzione che nel primo caso non presentava strie di di assorbimento, nel II invece presentava le 5 strie caratteristiche dell'acido permanganico e del permanganato. In questo modo riconoscevano qualitativamente l'acido permanganico in soluzione in presenza del sale manganico anche l'Elbs e lo Skirrow nelle loro elettrolisi ([1]).

Siccome la determinazione quantitativa del permanganato in presenza di composti manganici presenta delle difficoltà, noi tentammo di applicare, almeno per una determinazione approssimata, un metodo analogo al metodo spettroscopico di determinazione del litio secondo Ballmann-Föhr ([2]). Nel caso del litio l'indicatore nella determinazione è l'apparire e lo scomparire della riga rossa caratteristica nello spettro d'emissione; nel caso del permanganato l'indicatore (certo un po' meno sensibile che per il litio) potrebbe essere l'apparire e lo scomparire delle strie caratteristiche nello spettro d'assorbimento. Secondo le nostre osservazioni fatte con strati di soluzione di 10 cm. di spessore e con luce Auer la soluzione di permanganato limite per la visione delle strie di assorbimento conterrebbe in 1 cc. gr. 0,000002 di permanganato, quantità tale da sfuggire a qualsiasi metodo di titolazione tolto il metodo colorimetrico praticato con lunghi strati di soluzione. Con l'aiuto di questo dato riuscimmo a determinare e crediamo con sufficiente approssimazione, l'acido permanganico nelle nostre soluzioni elettrolizzate,

([1]) K. Elbs, Zeitschr. f. Elektroche., 7, 260.

([2]) Vedi per i dettagli di questo metodo la Memoria di G. Ranzoli, *Contributo all'analisi quantitativa delle acque litinifere. Confronto del metodo spettroscopico con gli altri già usati.* (Gazz. chim. it., 1901, I, 40).

diluendole a volumi noti fino al limite di visione dello spettro; l'inconveniente che si presenta nel nostro caso si è che ad una certa diluizione il solfato manganico si idrolizza e la soluzione per quanto diluita s'intorbida leggermente. Noi non intendiamo per ora che accennare alla possibilità che il metodo serva in qualche caso analitico dove si presentino altrimenti delle difficoltà o dove per es. non si possano applicare i metodi colorimetrici per la presenza di più sostanze colorate in soluzione. Studieremo più esattamente la cosa in altra più opportuna occasione.

Oltre alle ossidazioni descritte tentammo anche quelle di molte sostanze organiche colla speranza di qualche buon esito, ma, al contrario, senza ottenere risultati confortanti, ragione per cui finora, come applicazione pratica dell'azione dei fluoro-ioni nelle ossidazioni elettrolitiche, non resta che quella della preparazione dei persolfati secondo Müller, cui già accennammo in principio. L'azione specifica dei fluoro-ioni si rivela bensì in tutti i casi di ossidazione elettrolitica studiati, ma in modo molto notevole si rivela soltanto nel caso dei persolfati, in quello dei sali di cromo e forse ancora in quello dei iodati a periodati: in questi casi di ossidazione ben netta, in cui è una sola la reazione che si compie e si può compiere all'elettrodo, l'azione dei fluoro-ioni è anche ben netta e decisa; il potenziale all'elettrodo viene innalzato e questo porta necessariamente con sè una maggiore attività ossidante dell'ossigeno che si svolge. Le cose sembra non siano così semplici quando più reazioni si possono compiere all'elettrodo e diversi prodotti di ossidazione ne possono derivare; in questo caso l'unica cosa che ci sembra di poter concludere è che vien sempre favorita, almeno sensibilmente, la formazione del composto cui corrisponde il potenziale più elevato: pare però ancora che in questo caso l'azione dei fluoro-ioni non sia molto efficace e neanche molto costante; l'incostanza degli effetti è assai probabilmente connessa, come per l'ossidazione dei sali ammoniacali, all'incostanza del potenziale all'elettrodo.

Fisica. — *Ricerche sopra la conducibilità termica a temperature ordinarie e a basse temperature* (¹). Nota del dott. PIETRO MACCHIA, presentata dal Corrispondente A. BATTELLI.

1. Ben poco si conosce sulla conducibilità termica dei corpi a bassa temperatura. L'unico lavoro su quest'argomento, per quanto è a mia cognizione, è stato pubblicato da E. Giebe (²) nel 1903; egli trova per il bismuto un coefficiente di conducibilità interna a — 180°C. triplo all'incirca di quello

(¹) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisica della R. Università di Pisa, diretto dal prof. A. Battelli.

(²) E. Giebe, Ber. d. Deut. Phys. Ges. Heft. 2, 1903.

a + 18°C. Il metodo che egli adopera, già usato da G. Grünesein (1), deriva da quello di Kirchhoff e Hansemann (2); ma per quanto egli si sia fondato sopra una nuova base teorica, è costretto a dichiarare che rimane inesplicabile una discordanza notevole fra la teoria e i risultati sperimentali.

Io ho voluto intraprendere nuove ricerche su quest'argomento; e poichè mi sono occupato a lungo della via da seguire, in questa prima Nota esporrò i risultati di tale studio del metodo.

La via che si presenta più naturale pel nostro caso si è di confrontare la conducibilità a basse temperature con quella a temperatura ordinaria servendoci del metodo di Wiedemann e Franz (3), il quale è in sostanza il metodo di Despretz e di Langberg perfezionato. Questo metodo fu adoperato anche da Righi (4) per determinare il rapporto fra la conducibilità termica del bismuto in un campo magnetico e quella del bismuto stesso nelle condizioni ordinarie.

Ma nelle presenti esperienze, fatte necessariamente a temperature molto diverse, il calcolo non può essere così semplice come quello adoperato in tutte le esperienze precedenti. Infatti vediamo intanto brevemente come possiamo dedurre la conducibilità relativa secondo questo metodo.

2. Supponiamo che la sostanza in istudio sia sotto forma di asta cilindrica di diametro d abbastanza piccolo perchè possa ritenersi uguale la temperatura in ogni punto di una stessa sezione. Se riscaldiamo un estremo dell'asta ad una determinata temperatura sopra la temperatura ambiente, ammettendo valida per la conducibilità esterna la legge del raffreddamento di Newton, si ottiene, per lo stato stazionario delle temperature lungo l'asta, la nota equazione fondamentale di Fourier

$$\frac{d^2t}{dx^2} = \frac{4h}{kd}t, \tag{1}$$

dove t è l'eccesso sulla temperatura ambiente di una sezione dell'asta che è alla distanza x dall'estremo riscaldato; k e h sono rispettivamente i coefficienti di conducibilità interna ed esterna; e $\frac{4}{d}$ è il rapporto fra il perimetro della sezione e la sezione stessa.

L'integrale generale della (1), ponendo per brevità: $a = 2\sqrt{\frac{h}{kd}}$, è (5)

$$t = \mathrm{A}e^{ax} + \mathrm{B}e^{-ax} \tag{2}$$

(1) G. Grünesein, Ann. d. Phys. Bd. 3, pag. 43, 1900.

(2) Kirchhoff u. Hansemann, Wied. Ann. Bd. IX, Bd. XIII.

(3) Wied. u. Franz, Wied. Ann. 1, 1853.

(4) Righi, N. C., ser. III, tom. XXIV, pp. 5 e 97.

(5) Qui, come sempre dopo, è necessario che si possano considerare h e k come costanti, almeno per ogni singola esperienza. Ora ricordiamo che ammettere h costante significa ammettere valida la legge di Newton per tutta la lunghezza dell'asta, cioè per tutti

dove A e B sono costanti arbitrarie. Se immaginiamo ora un numero arbitrario di sezioni: $1, 2, 3, \ldots n \ldots m$, che dividano l'asta in parti di uguale lunghezza l, troviamo facilmente dalla (2), che fra le temperature t_{n-1}, t_n, t_{n+1} di tre sezioni consecutive sussiste la relazione

$$\frac{t_{n-1} + t_{n+1}}{t_n} = e^{ax} + e^{-ax} = 2r,$$

essendo r una costante che si può quindi determinare sperimentalmente dalle temperature t_{n-1}, t_n, t_{n+1}. Da questa relazione otteniamo subito

$$(3) \qquad 2l\sqrt{\frac{h}{kd}} = \log\left(r + \sqrt{r^2 - 1}\right).$$

Ora nelle esperienze di Wiedemann e Franz, in cui le condizioni di temperatura così dell'asta come dell'ambiente erano le stesse per le diverse aste, bastava che queste fossero di ugual diametro e argentate e brunite accuratamente, perchè al variare del materiale dell'asta rimanesse invariato, con d ed l, anche il coefficiente h; cosicchè per due aste di sostanze diverse per le quali k, k' e r, r' fossero rispettivamente i coefficienti di conducibilità interna e le relative costanti, si poteva porre

$$(4) \qquad \frac{k}{k'} = \frac{\log^2\left(r' + \sqrt{r'^2 - 1}\right)}{\log^2\left(r^2 + \sqrt{r^2 - 1}\right)}.$$

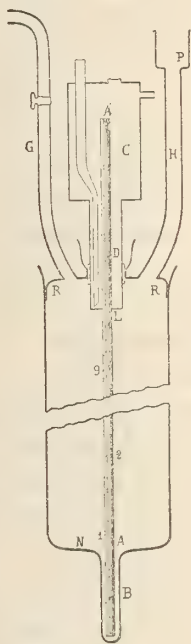
Se la legge di Newton fosse applicabile entro vasti limiti, questa formula (4) potrebbe ugualmente servire per il confronto fra le conducibilità d'una stessa asta a temperature anche molto diverse. Ma è noto invece che non è così, ossia che il coefficiente di proporzionalità, h, varia da un intervallo all'altro e risulta quindi diverso per due esperienze a temperature anche non molto differenti. Indicando allora per una data asta, con k, h, r e con k', h', r' rispettivamente i coefficienti di conducibilità interna ed esterna e la costante relativi a due esperienze a temperature differenti, dalle due formule analoghe alla (3) otteniamo

$$(5) \qquad \frac{k}{k'} \cdot \frac{h'}{h} = \frac{\log^2\left(r + \sqrt{r'^2 - 1}\right)}{\log^2\left(r + \sqrt{r^2 - 2}\right)}.$$

Dunque, come avevo detto, le presenti esperienze hanno bisogno di un calcolo più complicato fondato su questa formula più generale, per la quale come si vede è necessario trovare il modo di calcolare, per ogni coppia di

gli intervalli di temperatura fra l'asta e l'ambiente; e ammettere k costante significa pure ammettere che il coefficiente di conducibilità interna non varii sensibilmente entro i limiti di temperatura che assume l'asta in ogni singola esperienza.

esperienze, il rapporto $\frac{h'}{h}$. Cerchiamo per questo di fare intanto delle ricerche sperimentali, e prendiamo come sostanza di studio dapprima il piombo.

3. *Prime esperienze.* — La disposizione sperimentale è qui modificata in modo da poter servire ugualmente bene così per le temperature superiori a 0°, come per le basse temperature. L'asta AA' (fig. 1) di piombo puro di Kahlbaum di 6 mm. di diametro, lunga circa 60 cm. è disposta verticalmente dentro un cilindro MN di vetro di 8 cm. di diametro, lungo 45 cm., annerito all'interno. Questo cilindro MN è chiuso inferiormente, e nella parte centrale del fondo è tirato un tubicino B di 8 mm. di diametro lungo circa 7 cm., a pareti sottilissime; in questo viene introdotta un'estremità dell'asta, insieme alla polvere di una lega fusibile a 70°. Superiormente il cilindro è chiuso da un coperchio RR pure di vetro, e smerigliato. Questo coperchio ha un'apertura centrale per cui passa il collo D di una scatola metallica CD, saldata in L all'asta, in cui circola una corrente d'acqua proveniente da un grande serbatoio di 1 metro cubo. Il coperchio stesso ha poi tre tubulature laterali; una di queste, la G, munita di rubinetto a tenuta, serve a connettere l'apparecchio con una pompa del tipo Geissler assai grande colla quale possiamo arrivare rapidamente ai raggi catodici. Per le altre due tubulature del coperchio, la H, e l'altra uguale che nella figura in sezione non può venir disegnata, passano i fili delle coppie termoelettriche che servono a misurare la temperatura in nove sezioni dell'asta distribuite a intervalli uguali. Questi fili sono masticiati a perfetta tenuta in P. Le coppie sono costituite da un filo di ferro di 0,24 mm. di diametro, e uno di argentana di 0,17 mm.; esse sono perfettamente uguali fra loro e graduate ripetutamente fra le temperature di 100° e —180° con due termometri, uno di Alvergnat per le temperature sopra 0°, e uno di Altmann per le basse temperature corretto al Phys.-Tech. Reichsanstalt. Una delle giunture di ogni coppia è saldata accuratamente entro uno dei nove piccoli fori, del diametro di 0.5 mm., praticati nell'asta ad intervalli uguali di 50 mm., e l'altra è posta nel ghiaccio fondente all'esterno. Un commutatore a pozzetti di mercurio permette di congiungere a volontà ciascuna delle coppie con un galvanometro di Thomson. Le curve di graduazione delle coppie venivano spesso verificate.

Le serie d'esperienze di cui riferiamo prima i risultati furono fatte nel seguente modo. Tutto il cilindro MN è circondato da un grosso manicotto di lamina di zinco masticiato ad esso circolarmente in N. Quattro tubi se-

parati che arrivano al fondo di questo manicotto immettono in esso a getto continuo l'acqua dallo stesso grande serbatoio che alimenta la scatola CD. L'estremo B è introdotto per 6 cm. in un apparecchio simile a quello che si adopera per determinare il 100° dei termometri. Fra il fondo N del manicotto e l'estremo superiore dell'apparecchio a 100° è fissata una larga scatola anulare pure di lamina di zinco alta quasi due cm., nella quale scorre abbondante l'acqua che esce dalla parte superiore del manicotto. Della lana è introdotta negli interstizi fra questa scatola, la parete di vetro e il fondo del manicotto stesso.

In questo modo nelle prime esperienze l'ambiente e l'estremo superiore dell'asta si mantengono alla temperatura costante di circa 16°; mentre l'estremo inferiore è sempre mantenuto a 100°. Queste temperature venivano misurate con termometri confrontati con lo stesso termometro d'Alvergnat, e anche per mezzo di una coppia uguale alle altre nove avente una giuntura mobile a volontà.

Appena cominciato così il regime costante per queste temperature, si facevano successivamente a intervalli di pochi minuti, parecchie serie di misure delle temperature assunte dalle varie sezioni dell'asta. Ma passati appena 40 o 50 minuti le temperature delle nove sezioni dell'asta non cambiavano più sensibilmente col tempo, cioè si era già stabilito lungo l'asta lo stato stazionario di temperatura. Come esempio della regolarità delle esperienze riferisco qui una tabella relativa a 4 serie di misure fatte da questo momento in poi durante sei ore. Nella prima colonna di questa tabella, sono scritti i numeri d'ordine delle sezioni dell'asta a partire dall'estremo inferiore a 100°; le temperature delle sezioni stesse, osservate per ogni serie di misure, sono scritte in ciascuna delle quattro colonne seguenti fino alla sesta che ne dà le medie; la settima dà gli eccessi t_n di queste medie sulla temperatura ambiente; la penultima colonna dà poi la costante $2r = \frac{t_{n-1} + t_{n+1}}{t_n}$ relativa a tre sezioni dell'asta che sono ad intervalli di 50 mm.; e l'ultima dà la costante analoga $2p = \frac{t_{n-2} + t_{n-2}}{t_n}$ relativa a tre sezioni situate ad intervalli di 100 mm. [1].

[1] Osserviamo che per questa costante $2p$ vale la stessa formula (5) scritta per la $2r$.

TABELLA I.

Temperature degli estremi: 15°,3 e 100°. Ambiente a 15°,3.

	Temperature dell'asta				Medie	Eccessi t_n	$2r$ $\frac{t_{n-1}+t_{n+1}}{t_n}$	$2p$ $\frac{t_{n-2}+t_{n+2}}{t_n}$
1	71,65	72,0	71,7	71,7	71,76	56,46	—	—
2	53,3	53,8	53,3	53,5	52,52	38,22	2,146	—
3	40,9	41,15	40,6	40,8	40,86	25,56	2,167	2,652
4	32,6	32,9	32,2	32,2	32,47	17,17	2,149	2,656
5	26,7	26,9	26,4	26,5	26,63	11,33	2,167	2,668
6	22,6	23,1	22,5	22,5	22,68	7,38	2,168	2,692
7	19,8	20,1	20,0	20,0	19,97	4,67	2,158	—
8	17,7	18,0	17,9	18,4	18,0	2,70	—	—
9	—	—	—	—	—	Medie	2,1592	2,667

Sarebbe superfluo riportare qui le tabelle relative ad altre esperienze eseguite nello stesso modo e che hanno lo stesso andamento di questa prima. Basterà dire che le medie di tutti i valori trovati in queste condizioni per le due costanti sono rispettivamente: $2r = 2.1581$ e $2p = 2.6656$.

4. È necessario prima di procedere oltre fare qui una osservazione sopra una proprietà che è certamente sfuggita a Wiedemann e Franz, e che mi pare renda questo metodo più adatto e più sicuro di quello che essi non lo credessero, specialmente per misure di confronto fra aste di diverso materiale, alle medesime temperature, com'era proprio il caso loro.

Ritorniamo alla formula $e^{la} + e^{-la} = 2r$, che definisce la costante $2r$: la derivata del primo membro rispetto ad l è positiva, poichè essendo a ed l positive, è anche: $e^{la} > 1$, e: $e^{-la} < 1$; dunque $2r$ cresce col crescere dell'intervallo compreso fra le sezioni dell'asta di cui vien misurata la temperatura. Le esperienze precedenti dànno la misura di quest'aumento per un caso particolare; abbiamo trovato infatti che quando questo intervallo cresce da 50 mm. a 100 mm. la costante cresce da 2,1581 a 2,6656.

Ora poichè, come si vede dalle formule (3) o (5), il coefficiente di conducibilità interna (a parità delle altre condizioni) è inversamente proporzionale al $\log^2(r + \sqrt{r^2 - 1})$, dove $\lim_{r=1}(r + \sqrt{r^2 - 1}) = 1$, quando $2r$ è molto vicina a 2, un piccolo errore d'osservazione che faccia variare di poco $2r$ stessa, determina invece una notevole variazione nel coefficiente di conducibilità. Dunque, dichiarano Wiedemann e Franz, non è da assegnare troppo peso ai valori desunti da queste costanti quando esse non si discostano che poco dal valore 2. E così essi vengono a escludere, non solo che

il metodo sia applicabile con fiducia ai metalli buonissimi conduttori (per i quali $2r$ è vicinissima a 2) come l'argento, il rame, l'oro, di cui tuttavia essi dànno i valori del coefficiente di conducibilità relativo trovato con questo stesso metodo, ma dichiarano anche che quella stessa causa d'errore è la principale ragione per cui essi, per tutti i materiali studiati, preferiscono le esperienze fatte nell'aria a quelle fatte nel vuoto, appunto perchè nelle prime la costante risulta maggiore, cioè più discosta da 2, che non nelle seconde.

Io ho detto prima che certamente ad essi è sfuggita la proprietà che la costante $2r$ cresce assai col crescere dell'intervallo fra le sezioni dell'asta di cui vien misurata la temperatura, poichè mi sembra certo, che, se essi avessero veduto questo modo semplice di aumentare la costante stessa, non avrebbero scelto condizioni peggiori d'esperienza per raggiungere in modo più incerto e più limitato lo stesso scopo.

Notiamo ancora che in luogo di calcolare la costante $2p$ direttamente dai quozienti $\frac{t_{n-2}+t_{n+2}}{t_n}$, come è stato fatto fin qui, possiamo anche calcolarlo dal valore trovato per la $2r$, servendoci della formula (3), dalla quale, ponendovi successivamente $l=50$ mm. per la $2r$, e $l=100$ mm. per la $2p$, deduciamo facilmente l'altra $p=\frac{M^4+1}{2M}$, dove $M=r+\sqrt{r^2-1}$; e da questa otteniamo $p=2{,}6574$, valore che, a conferma della validità delle formole, è vicinissimo all'altro 2,6656 trovato direttamente.

Il valore poi della costante trovato da Wiedemann e Franz nelle stesse nostre condizioni di temperatura e nel vuoto per un'asta di piombo puro del diametro di 62 mm. e per un'intervallo: $l=52$ mm., è: 2,176. Calcolando in modo simile al precedente il valore a cui si riduce questa costante, quando il diametro sia di 60 mm. come al presente, e l'intervallo $l=50$ mm., troviamo il valore 2.168 vicinissimo, ma leggermente superiore al valore 2.158 trovato ora. Il leggero aumento può essere giustificato dal fatto che il vuoto ottenuto da Wiedemann e Franz con una pompa ad aria doveva essere assai meno spinto di quello ottenuto qui, con una buona pompa a mercurio.

5. Altre esperienze furono fatte poi con una disposizione simile alla precedente, con la sola differenza che al piccolo apparecchio di Regnault a 100° in cui era prima introdotto il solo tubicino B, ne avevo sostituito uno molto più grande in cui era introdotto tutto il cilindro MN. Così l'estremo superiore dell'asta era sempre a 16° e l'estremo inferiore a 100° come prima, ma con l'ambiente ora a 100° invece che a 16°. Dobbiamo qui osservare subito, una volta per sempre, che le stesse formule trovate prima per il caso in cui l'ambiente fosse alla temperatura dell'estremo più freddo, valgono senza modificazioni anche per quest'altro caso in cui l'am-

biente si trova invece alla temperatura dell'estremo dell'asta più caldo. Infatti, essendo ora la temperatura dell'ambiente sempre più alta di quella dell'asta, l'analoga alla (1) in questo caso è

$$\frac{d^2t}{dx^2} = -\frac{4h}{kd}t:$$

se sostituiamo in questa $t' = -t$ si ritorna alla (1) stessa in t', e quindi come prima si giunge alla formula

$$\frac{t'_{n-1} + t'_{n+1}}{t'_n} = e^{la} + e^{-la} = \frac{t_{n-1} + t_{n+1}}{t_n};$$

per cui le formule posteriori (3) e (4) rimangono le stesse. E così la tabella II, che riporto pure come esempio dell'andamento di queste esperienze con l'ambiente a 100°, è in tutto simile alla tabella I toltochè l'ultima colonna dà ora gli eccessi t_n della temperatura ambiente sulle temperature dell'asta.

Tabella II.

Temperature degli estremi: 16°,7 e 100°, Ambiente a 100°.

	Temperatura dell'asta					Medie	Eccessi t_n	$2r'$	$2p'$
1	99,3	99,5	99,2	99,4	99,5	99,38	—	—	—
2	99	99,4	89,1	99	99,3	99,16	—	—	—
3	98,1	98,35	98,25	98,1	97,9	98,11	1,89	—	—
4	97	97,1	96,9	96,7	96,7	96,88	3,12	2,298	—
5	95	94,9	94,5	94,6	94,6	94,72	5,28	2,307	3,320
6	90,9	91	90,9	90,9	91	90,94	9,06	2,309	3,363
7	84,5	84,6	84,3	84,1	84,3	84,36	15,64	2,328	3,341
8	72,9	72,75	72,65	72,45	72,5	72,65	27.35	2,289	—
9	43,1	53,02	52,8	53,1	53	53.03	47,97	—	—
							Medie	2,3062	3,341

La media dei valori trovati in queste nuove condizioni per la costante relativa all'intervallo di 50 mm. è: $2r' = 2,3221$, e quella per l'intervallo di 100 mm. è: $2p' = 3,40915$.

6. Applicando allora la formula (5) alle prime esperienze con l'ambiente a 15° e a queste ultime con l'ambiente a 100°, essendo k, h, r e p rispettivamente i coefficienti di conducibilità interno ed esterno e la costante relativa alle prime, e k', h', r' e p' gli elementi corrispondenti relativi alle seconde, avremo (vedi nota a pag. 624)

$$\frac{k}{k'}\frac{h'}{h} = \frac{\log^2(r' + \sqrt{r'^2 - 1})}{\log^2(r + \sqrt{r^2 - 1})} = \frac{\log^2(p' + \sqrt{p'^2 - 1})}{\log^2(p + \sqrt{p^2 - 1})}.$$

Sostituendo qui i valori dati dalle esperienze troviamo, rispettivamente dai due quozienti, i valori 2,0092 e 2,0109; cosicchè tanto con le costanti relative all'intervallo di 50 mm. quanto con quelle relative all'intervallo di 100 mm. troviamo

$$\frac{k}{k'} \cdot \frac{h'}{h} = 2{,}01 . \tag{6}$$

Ora osserviamo che le temperature delle diverse sezioni dell'asta nelle ultime esperienze, sono, è vero, più alte delle temperature che le medesime sezioni assumono nelle prime esperienze; ma sappiamo, per numerose determinazioni fatte cen varî metodi, che il coefficiente di conducibilità interno fra le temperature di 0° e 100°, e anche spesso in limiti più estesi, per alcune sostanze tende a crescere, per altre più numerose a decrescere con l'aumentare della temperatura, ma varia sempre in modo poco sensibile. Per citare determinazioni recenti sul nostro caso ricorderò che W. Jäger e H. Diesselhorst [1] trovano per il piombo puro a 18° un coefficiente $k = 0{,}0827$; a 100° invece $k = 0{,}0815$. Possiamo quindi fin da ora prevedere che il valore del rapporto $\frac{h'}{h}$ deve discostarsi molto poco dal valore 2,01 ora trovato, benchè debba essere alquanto più piccolo, essendo $\frac{k}{k'}$ leggermente maggiore di 1.

7. Sarebbe stato opportuno, dopo questo risultato, modificare la teoria di Fourier introducendo per l'irraggiamento una formula molto più rispondente al vero in limiti vasti che non sia quella di Newton; per esempio la formula di Stéfan. Le condizioni teoriche per la validità della legge di Stéfan sarebbero nel nostro caso approssimativamente soddisfatte, inquantochè uno dei corpi raggianti, cioè l'ambiente, si può ritenere rigorosamente nero, per la sua forma e per essere annerito; e l'altro, l'asta, non molto diversa da un corpo grigio. Di più la legge di Stéfan ha anche per noi il vantaggio di essere stata riconosciuta la più esatta per le basse temperature [2].

Ma l'introduzione della legge di Stéfan nell'equazione (1) di Fourier conduce alla relazione

$$\frac{d^2T}{dx^2} = a^2(T^4 - T_0^4),$$

dove T e T_0 sono le temperature assolute di una sezione dell'asta e dell'ambiente. Essa si può scrivere, indicando al solito la funzione T con y, e ponendo $y' = p$,

$$p\frac{dp}{dy} = a^2(y^4 - y_0^4);$$

(1) W. Jäger u. H. Diesselhorst, Wissensch. Abh. d. Phys. Techn. Reichsanstalt, 3, 1900.

(2) M. Compan, Comptes Rendus, t. CXXXIII, pag. 803, 1901.

da cui

$$p^2 = 2a^2\left(\frac{y^5}{5} - y_0^4 y\right) + C;$$

e finalmente

$$x = \int \frac{dy}{\sqrt{2a^2\left(\frac{y^5}{5} - y_0^4 y\right) + C}} + C',$$

che darebbe la distanza x in funzione della temperatura y, ma espressa per mezzo di un integrale iperellittico. Per questo non si può procedere più oltre nel calcolo almeno in forma rigorosa.

8. Ma per determinare direttamente il rapporto $\frac{h'}{h}$ possiamo girare la difficoltà col seguente artifizio. Consideriamo una porzione assai limitata dell'asta, per esempio quella compresa fra le sezioni 4 e 6, o 4 e 7, scegliendo appunto la parte media dove il fenomeno è certamente più regolare. In una porzione così limitata la temperatura delle sezioni varia di poco, cioè di circa 6° o 12° al massimo; quindi per la stessa esperienza e per un elemento qualunque della porzione considerata possiamo ritenere la h costante. Se indichiamo allora con T la temperatura media assoluta di un elemento d'asta compreso in questa porzione, e con T_0 quella dell'ambiente, nelle condizioni delle prime esperienze (tabella I) la quantità di calore Q irraggiata per unità di superficie, sarà secondo la legge di Newton: $Q = h(T - T_0)$. Mentre secondo la legge di Stéfan questa medesima quantità di calore sarà espressa da $Q = \mu(T^4 - T_0^4)$, dove μ è il coefficiente secondo la legge di Stéfan, che possiamo qui ritenere sempre rigorosamente costante. Il valore di h relativo all'elemento considerato sarà dunque

$$h = \mu \frac{T^4 - T_0^4}{T - T_0} = \mu(T^3 + T^2\,T_0 + T\,T_0^2 + T_0^3).$$

Se poi T' indica la temperatura assoluta dello stesso elemento d'asta e T'_0 quella dell'ambiente nelle condizioni delle ultime esperienze (tabella II), la nuova quantità di calore Q', questa volta ricevuta dall'asta per unità di superficie, sarà, secondo la legge di Newton, $Q' = h'(T'_0 - T')$; e secondo la la legge di Stéfan $Q' = \mu(T_0'^4 - T'^4)$; per cui

$$h' = \mu \frac{T_0'^4 - T'^4}{T'_0 - T'} = \mu\,(T'^3 + T'^2\,T'_0 + T'\,T_0'^2 + T_0'^3).$$

E allora potremo determinare il rapporto $\frac{h'}{h}$ dalla relazione

$$\frac{h'}{h} = \frac{T'^3 + T'^2\,T'_0 + T'\,T_0'^2 + T_0'^3}{T^3 + T^2\,T_0 + T\,T_0^2 + T_0^3}.$$

Se sostituiamo in questa a T e T_0, T' e T'_0 i valori dati dalle tabelle successivamente per le sezioni 4, 5, 6 e 7 (aggiungendo si intende 273 ad ognuno di questi) troviamo rispettivamente $\frac{h'}{h} = 1,949 \, ; = 1.989 \, ; = 1,999$ $= 1,975$, che sono dunque i quattro valori del rapporto $\frac{h'}{h}$ relativo ad elementi di asta che comprendono rispettivamente le sezioni 4, 5, 6 e 7. Dunque il valore medio di questo rapporto nella porzione considerata potremo prenderlo uguale alla media di questi valori, cioè $\frac{h'}{h} = 1,978$. Sostituendo questo nella (6) otteniamo:

$$\frac{k}{k'} = 1,016 \,. \tag{7}$$

9. Per il rapporto analogo fra i coefficienti di conducibilità interna del piombo alle temperature di 18° e 100° Jäger e Diesselhorst, con un metodo fondato sulla determinazione dello stato non stazionario, trovano come abbiamo visto il valore $\frac{825}{815} = 1,015$. Esperienze assai anteriori di L. Lorenz [1] danno pure per il rapporto fra il coefficiente di conducibilità del piombo a 0° (trovato uguale a 0,0836) e quello a 100° (trovato uguale a 0,0796) il valore $\frac{836}{796} = 1,096$. La concordanza abbastanza buona fra questi precedenti risultati e il valore di $\frac{k}{k'}$ trovato ora (k possiamo intenderlo misurato a circa 35° e k' a circa 80°, v. tab. I e II), mi conferma nell'attendibilità del metodo. Osservo che fondando il calcolo sulla legge di Newton si sarebbe trovato, come si deduce dalla (6), per $\frac{k}{k'}$ il valore 2,01 enormemente errato.

10. Si vede già da queste esperienze a temperature superiori a 0° che il metodo da me proposto in questa Nota fondato sulla legge di Stéfan è da preferirsi a quello fondato sulla legge di Newton; ed è il solo capace di dare risultati attendibili nel nostro caso in cui variano le condizioni di temperatura dell'ambiente e dell'asta. Esso è poi tanto più da preferirsi per le esperienze che descriverò in una prossima Nota, eseguite a basse temperature, inquantochè è chiaro che per queste la divergenza fra la legge di Newton e quella di Stéfan si accentua notevolmente.

[1] Wied. Ann., 13, pp. 422 e 582, 1881.

Chimica. — *Sulle proprietà dell'idrosolo piombico* [1]. Nota di I. Bellucci e N. Parravano, presentata dal Socio S. Cannizzaro.

In prosecuzione delle ricerche esposte nella nostra Nota precedente [2], abbiamo voluto sperimentare come l'idrosolo piombico si comportasse crioscopicamente e di fronte agli elettroliti.

Si sono eseguite a tal uopo una serie di determinazioni del punto di congelamento di idrosoli piombici, di concentrazione e natura differenti.

Tali determinazioni si sono potute effettuare perchè il nostro idrosolo, come già abbiamo accennato, dopo congelamento torna a ridisciogliersi completamente inalterato, tantochè i risultati delle esperienze qui sotto riferite sono stati più volte controllati sulla stessa quantità di soluzione colloidale. Incidentalmente facciamo qui notare che, allorchè si fa congelare l'idrosolo piombico, si osservano nettamente i cristalli di ghiaccio separati dalla gelatina piombica; tornando alla temperatura ordinaria tutto scompare in un liquido omogeneo. Le striature che si osservano in tal caso nella massa del ghiaccio sono quindi costituite da acido piombico che gode la proprietà di un solo solido.

Abbiamo anzitutto esaminato i seguenti due idrosoli di reazione perfettamente neutra.

I. Un idrosolo contenente gr. 0,3174 di PbO^2 e gr. 0.0081 di K^2O per 100 cmc. non abbassa affatto il punto di congelamento dell'acqua.

II. Un idrosolo contenente gr. 0,1288 di PbO^2 e gr. 0,0330 di K^2O per 100 cmc. non abbassa affatto il punto di congelamento dell'acqua.

Gli idrosoli di reazione neutra non dimostrano adunque alcuna pressione osmotica, sebbene nel caso dell'esperienza II l'alcali dosato nella soluzione avrebbe dovuto provocare un abbassamento di 0°,022.

Senza più curarci di stabilire il quantitativo in potassa abbiamo allora ripetuto delle determinazioni crioscopiche sopra idrosoli di varia concentrazione in PbO^2, dializzati per un numero diverso di ore (crescente da III a VI) e quindi leggermente e diversamente alcalini.

III. Idrosolo all'1,93 % di PbO^2; dializzato per 24 ore; abbassamento osservato 0°,09.

IV. Idrosolo al 4,68 % di PbO^2; id. id. abbassam. 0°,09.

V. Idrosolo al 2,42 % di PbO^2, dializzato per 36 ore; abbassam. 0°,07.

VI. Idrosolo al 0,58 % di PbO^2 dializzato per 40 ore; abbassam. 0°,015.

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Roma.

[2] Questi Rendiconti, vol. XV, fasc. 9°, pag. 542.

Mentre adunque nel caso dell'idrosolo puro, contenente quantità di potassa non più rivelabili alle carte reattive, non si potè accertare alcun abbassamento, negli ultimi casi ora citati, in cui si avevano degli idrosoli leggermente ma manifestamente impuri di alcali, si notarono abbassamenti del punto di congelamento dell'acqua naturalmente tanto più spinti quanto minore era stato il tempo di dialisi.

Si potrebbe quindi quasi supporre che quell'alcali, il quale non esercita azione sulle carte di tornasole, non palesi neppure la sua presenza abbassando il punto di congelamento dell'acqua.

Come è ben noto, la maggior parte degli idrosoli viene coagulata per l'aggiunta di quantità variabili, ma generalmente piccole, di un elettrolita. Si hanno a tale riguardo nel campo degli idrosoli tutte le gradazioni possibili poichè si passa ad es. dall'idrosolo dell'acido tungstico, il quale nella sua grande stabilità non risente alcuna azione coagulante, ad altri idrosoli che coagulano subito e totalmente per l'aggiunta di minime quantità di un elettrolita.

Sovra questi ultimi idrosoli sono state compiute un gran numero di ricerche nell'intento di stabilire una regolarità nel potere di formazione del ghelo da parte dei diversi elettroliti e per dedurre la vera causa per cui questi ultimi agiscono da coagulanti sulle soluzioni colloidali. I risultati a cui sono giunte le esperienze eseguite in proposito non offrono però la concordanza desiderabile e la questione resta tuttora molto oscura ed in attesa di nuove indagini sperimentali.

Diverse sono pertanto le cause che hanno contribuito e contribuiscono a dare questi risultati fra loro non paragonabili e discordanti.

Anzitutto queste ricerche sono state generalmente compiute sopra i diversi idrosoli in condizioni sperimentali differenti per ogni singolo caso. In secondo luogo poi non si è sempre tenuto conto che il fenomeno della coagulazione di un idrosolo è soggetto di per sè stesso a molteplici cause che lo modificano grandemente.

Alcuni elettroliti possono dare origine ad un idrosolo solido, altri ad un idroghelo; in entrambi i casi si ha apparentemente lo stesso fenomeno di coagulazione, ma evidentemente essi vanno tenuti ben differenziati e non confusi, come dai più si è fatto fino ad oggi in tale ordine di ricerche. Lottermoser e Meyer [1] ad esempio, nelle loro esperienze quantitative eseguite a tale riguardo sull'idrosolo di argento metallico hanno trovato che degli elettroliti che formavano il ghelo argentico erano necessarie soltanto quantità minime ($^1/_2$ cmc. circa di soluz. norm.), mentre di quelli che separavano il solo solido ne occorrevano quantità molto maggiori (14 cmc.). Di più Gio-

[1] Journ. prakt. Chem. [2] *56*, 241.

litti [1] ha potuto stabilire una differenziazione a questo riguardo fra gli acidi monobasici ed i bibasici.

Si può avere inoltre differenza nella natura del fenomeno a seconda che si aggiunge la soluzione dell'elettrolita all'idrosolo o viceversa; così l'idrosolo di idrato ferrico (ottenuto secondo Péan) dà idrosolo solido od idroghelo a seconda che nel primo caso si versa l'elettrolita (HCl od HNO^3) nell'idrosolo, ovvero nel secondo caso l'idrosolo nell'elettrolita.

Altro fattore che modifica notevolmente il fenomeno è il grado di diluizione a cui trovasi l'idrosolo. Gli stessi Lottermoser e Meyer (loc. cit.) hanno trovato che con l'aumentare la diluizione dell'idrosolo argentico deve essere accresciuta molto notevolmente la quantità di acido che agisce da coagulante. In generale può dirsi che una forte diluizione dell'idrosolo ritarda la formazione del ghelo.

Ma non sono queste soltanto le cause che complicano il fenomeno della coagulazione e che hanno condotto i diversi autori a risultati disparati. È stato a lungo trascurato l'esame oltrechè della natura del coagulo anche delle dimensioni delle particelle che vanno a costituirlo. Nel caso del nostro idrosolo piombico abbiamo ad es. avuto occasione di notare che alcuni elettroliti provocano la coagulazione dell'idrosolo soltanto parzialmente ed a gradi, generando la formazione di fiocchetti di una certa grandezza; la quantità di tali fiocchetti va crescendo col tempo, ma le dimensioni delle particelle che si vanno successivamente separando non sono sempre le stesse. In altri casi abbiamo notato che l'aggiunta dell'elettrolita non disturba momentaneamente l'equilibrio dell'idrosolo; dopo un certo tempo però si può scorgere aderente alle pareti del recipiente in cui si fa l'esperienza una pellicola gelatinosa, di natura evidentemente differente dai precedenti coaguli. Come si vede adunque, oltre che la natura del coagulo (solo solido o ghelo), la diluizione dell'idrosolo e quella dell'elettrolita, ecc., concorre a complicare il fenomeno della coagulazione anche la diversa dimensione dei fiocchi che costituiscono il coagulo. Solo recentemente si è cominciato a tener conto di quest'ultima essenziale condizione di fatto; così nel lavoro accurato del Freundlich [2], eseguito nel laboratorio del prof. Ostwald, e nelle ricerche recentissime del Giolitti [3] su tale indirizzo.

Si aggiunga a tutto ciò che nella massima parte delle esperienze di coagulazione anche recenti si è tenuto unicamente conto della concentrazione dell'idrosolo, facendo completa astrazione dal contenuto maggiore o minore in « Solbildner » che pure sappiamo essere di così generale influenza su tutte le proprietà di una soluzione colloidale e specialmente sopra quelle di precipitazione.

(1) Gazz. Chim. Ital., *35* (II), 191 (1905).
(2) Zeitschr. physik. Chem., *44*, 129 (1903).
(3) Gazz. chim. Ital., *36* (II), 157 (1906).

Ricordiamo a questo proposito l'opinione autorevole del prof. Iordis [1] il quale fa notare la necessità assoluta di dare un'analisi completa del solo su cui si sperimenta ed il bisogno quindi di operare sempre sopra soli di eguale composizione per trarne risultati confrontabili.

Noi abbiamo voluto prendere quest'occasione per ricordare quanto mai sia complesso il fenomeno in discussione e quanta poca base scientifica abbiano le esperienze che non sieno salvaguardate da tutti i possibili errori che queste cause non eliminate possono generare.

Per quanto però quasi mai sieno state tenute nel debito conto tutte le circostanze sopra notate, dall'insieme del farraginoso materiale sperimentale accumulato in proposito saltano fuori concordemente alcune regolarità. E noi nelle esperienze eseguite in proposito sul solo piombico ci siamo per l'appunto contentati di verificare grossolanamente, così come i metodi ordinari di indagine lo permettono, se queste regolarità si verificassero anche nel nostro caso.

Le nostre prove sono state eseguite a temperatura ordinaria sopra un idrosolo di diluizione molto spinta affinchè il fenomeno potesse meglio osservarsi (gr. 0,0759 di PbO^2; gr. 0,0022 di K^2O per 100 cmc.). A 5 cmc. di tale idrosolo si aggiungeva un cmc. di soluzione $^N/_{100}$ dei vari elettroliti più comuni qui sotto indicati. Tenendo di mira il tempo impiegato nella coagulazione e l'intensità di questa possiamo, a seconda della loro potenza decrescente, ordinare i seguenti anioni e cationi a questo modo:

Anioni (sali di potassio).

1. J, $Fe''Cy_6$, Tartrico, Fl;
2. Acetico, CrO^4, IO^3, NO^3, SO^4, SCN, Cl, Br, Cr^2O^7, MnO^4, ClO^3, ClO^4, $Fe'''Cy^6$;
3) IO^4, Ossalico, CO^3, AsO^4.

Cationi (cloruri).

1. Al, Fe''', Ca, Sr, Ba, Mg, Cd, Hg, Mn, Ni, Co, Cu.
2. NH^4, Cs, Li, K, Rb, Na.

Nel caso degli anioni i termini della serie 1 provocano una coagulazione istantanea e totale; quelli della serie 2 la provocano invece solo parziale, ed infine quelli dell'ultima serie sono quasi inattivi sull'idrosolo piombico.

A proposito degli anioni vogliamo solo ricordare che noi avevamo provato anche l'azione coagulante dell'arsenito potassico; in questo caso però abbiamo osservato il fatto abbastanza notevole che per opera di tale reattivo l'idrosolo piombico va decolorandosi fino a divenire incoloro, nel mentre si forma nel liquido una sospensione bianca, polverosa, che va man mano depositandosi

[1] Zeitschr. f. anorg. Chem., *44*, 201 (1905).

al fondo. Questo fatto sta ad indicare che l'anione $[AsO^3]'''$ non esercita una azione coagulante in analogia con tutti gli altri anioni sperimentati, ma reagisce con l'idrosolo dell'ac. piombico.

Di reazioni di tale genere fra colloide ed elettrolita a nostra saputa esistono pochissimi casi, tra cui notevoli quelli trovati da Lottermoser e Meyer (loc. cit.) fra l'idrosolo di argento metallico ed i cloruri ferrico, ramico e mercurico, i quali ultimi vengono ridotti al grado di ossidazione inferiore con formazione di cloruro di argento. Noi stiamo ora cercando le condizioni migliori di indagine per fare oggetto di studio tale reazione.

Anche i cationi, come vedesi, si differenziano nell'azione coagulante; quelli della serie 1 provocano una coagulazione totale, quelli della serie 2 soltanto una parziale,

Va naturalmente notato che sia nel caso degli anioni che dei cationi talune soluzioni adoperate si trovavano in condizioni di profonda scissione idrolitica per modo che non è possibile riferire l'azione precipitante osservata unicamente all'anione od al catione presi a considerare.

Mentre nel caso degli anioni non è dato trovare alcuna relazione tra la valenza di essi ed il loro potere coagulante, nel caso dei cationi, risulta abbastanza manifesta, come vedesi, l'influenza della valenza sul potere coagulante, come dalla generalità degli autori è stato sempre confermato. I cationi a valenza maggiore hanno il potere coagulante più marcato.

Ricordiamo da ultimo che noi abbiamo eseguito le stesse esperienze di precipitazione nelle identiche condizioni, ma raddoppiando il volume della soluzione coagulante. Coll'accresciuto volume era naturalmente aumentata l'azione coagulante, però le serie da noi riportate degli anioni e cationi subivano qualche spostamento nel senso che al volume accresciuto per tutti gli elettroliti di una stessa quantità, non corrispondeva un'azione coagulante egualmente aumentata.

Fisica. — *Sulla velocità di diffusione degli elettroliti.* Nota di G. Bruni e B. L. Vanzetti, presentata dal Socio G. Koerner.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Cristallografia. — *Osservazioni cristallografiche su alcuni minerali di Brosso e Traversella* [1]. Nota di Luigi Colomba, presentata dal Socio G. Struever.

In questa mia Nota, la quale fa seguito alle altre in cui mi occupai della scheelite di Traversella [2], e della baritina di Brosso e Traversella [3], accennerò ai risultati delle mie osservazioni riguardanti alcune altre specie proprie dei detti giacimenti e già segnalate da G. Struever [4], ad eccezione della tetraedrite.

1) *Villarsite di Traversella.*

È noto come col nome di *villarsite* venga indicata una sostanza proveniente da Traversella e costituita da un idrosilicato di magnesio e ferro. Dufrenoy [5] l'aveva considerata come una distinta specie minerale, ma posteriormente Des Cloizeaux [6] la considerò, come anche ora è da tutti ammesso, quale un prodotto di alterazione di olivina che si presentava in cristalli dotati di una pseudosimmetria esagonale molto evidente derivante da una tripla geminazione analoga a quella determinata da A. Scacchi [7] nella olivina del Vesuvio.

Nell'estate del 1905 trovai associati alla magnetite, dolomite e clorite, alcuni cristalli pseudoesagonali indubbiamente riferibili alla villarsite in causa dei loro caratteri chimici e fisici; questi cristalli colorati in verde grigiastro che talvolta tende al bianco, hanno l'aspetto di bipiramidi esagone ampiamente smussate dalle facce di un pinacoide; solo raramente appariscono altre forme che fanno scomparire del tutto l'aspetto esagonale dei cristalli; le loro dimensioni raggiungono a stento i 3 o 4 millimetri.

Questi cristalli presentano un certo interesse per il fatto che, non solo confermano in modo singolare la completa identità cristallografica della villarsite con la olivina, ma pur anche dimostrano come la comparsa di una pseudosimmetria esagonale non sia per nulla necessariamente collegata colla esistenza di una poligeminazione, non essendovene in essi traccia alcuna.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Mineralogico della R. Università di Torino.

(2) *Sulla scheelite di Traversella,* Rendic. dell'Acc. dei Lincei, XV, serie V, 1° sem., pag. 281.

(3) *Baritina di Traversella e di Brosso,* id. id., 2° sem., pag. 419.

(4) *Studî sulla mineralogia italiana: Pirite del Piemonte e dell'Elba,* Mem. della R. Acc. delle Scienze di Torino, serie II, vol. XXVI (estratto).

(5) *Sur la villarsite,* Comp. Rendus de l'Ac. de France (1842), XIV, pag. 697.

(6) *Manuel de Minéralogie* (1862), I, pag. 95.

(7) Jahrb. für Miner. und Geol., 1876, pag. 637.

Invero se si orientano i cristalli da me esaminati nel modo indicato nella figura 1, si hanno in essi delle forme che, pur essendo in parte da considerarsi come nuove nella villarsite, sono invece assai frequenti nella olivina.

Il cristallo rappresentato nella figura 1 corrisponde alla semplice combinazione *a* }100{, *s* }120{, *e* }111{ e la sua evidente pseudosimmetria esagonale dipende dalle minime differenze esistenti fra gli angoli 111 . 100; 120 . 100. Meno frequentemente si hanno oltre alle precedenti anche la *m* }110{ e la *r* }130{.

La grande analogia cristallografica esistente fra questi cristalli e quelli di olivina risulta poi chiaramente dalla seguente tabella in cui sono riportate

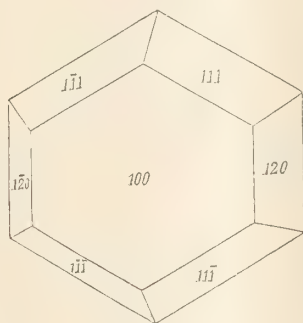



Fig. 1.

le misure angolari da me ottenute ed i valori teorici dati dal Dana [1] per la olivina:

	Valori ottenuti	Valori teorici per la olivina
111.1̄11	40°7′	40°5′
111.100	42°38 ; 42°41′	42°38′
110.100	25° ; 25°2′	24°58′30″
120.100	42°49′ ; 42°52′	42°58′
130.100	54°28′	54°24′

essendo le piccole differenze riscontrate specialmente negli ultimi valori una conseguenza del poco buono aspetto delle facce misurate.

2) *Siderite di Traversella.*

La siderite è molto frequente sia a Brosso che a Traversella, essendo nella massima parte dei casi in cristalli costituiti da romboedri a facce curve e che talvolta assumono un aspetto selliforme.

[1] *System of Mineralogy* (1892), pag. 451.

A Traversella, e meno frequentemente anche a Brosso, si incontrano talvolta dei cristalli aventi un aspetto più regolare e che sono più complessi. Essi risultano dalla *r* $\{100\}$, *m* $\{10\bar{1}\}$ e presentano le facce 100 striate parallelamente alle intersezioni con la 110; le dimensioni di questi cristalli possono, specialmente a Traversella, raggiungere i due o tre centimetri di altezza.

Meno frequentemente si osservano a Traversella dei cristalli aventi l'aspetto di prismi tozzi e che corrispondono alla combinazione *c* $\{111\}$, *r* $\{100\}$, *f* $\{11\bar{1}\}$, *d* $\{33\bar{5}\}$, *a* $\{10\bar{1}\}$ osservandosi anche nella zona 100.110 uno scalenoedro difficilmente determinabile (fig. 2). I simboli delle dette forme vennero ricavati dalle seguenti misure:

	Valori ottenuti	Valori teorici ($c = 0{,}8184$)
$100.10\bar{1}$	53°30′	53°30′
$11\bar{1}.10\bar{1}$	40°2′; 40°3′	40°3′
$33\bar{5}.10\bar{1}$	30°57′; 31°2′	30°51′

Per quanto riguarda lo scalenoedro giacente nella zona 100.110, lo stato delle sue facce non permise che misure approssimative; ottenni per l'angolo

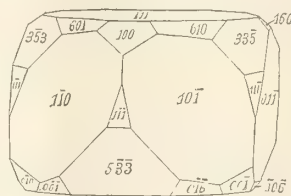



Fig. 2.

fatto dalle sue facce con quelli adiacenti della $10\bar{1}$, valori varianti fra 55° e 56° e per l'angolo con 100 valori compresi fra 8° e 9°.

Questa zona è, almeno sino ad ora, del tutto priva di scalenoedri nella siderite, mentre invece ne è ricchissima nella calcite, essendo i simboli corrispondenti esprimibili mediante il simbolo generale *m* 10 in cui, stando solo alle forme riportate da Goldschmidt [1], *m* varia fra 1,5 e 14.

Ora se si tien conto delle modificazioni angolari che si debbono avere in detti scalenoedri, passando dalla calcite alla siderite, in causa della variazione nel valore della costante cristallografica, si può riferire lo scalenoedro da me osservato al simbolo *g* $\{610\}$, come quello che per i suoi valori angolari più si approssima a quelli da me trovati, avendosi:

$610.10\bar{1}$	Valori	teorici	55°53′	Valori	ottenuti	55°56°
610.100	id.	id.	8°38′	id.	id.	8°-9°

(1) *Index der Krystallformen der Mineralien,* 1886, vol, 1°, pag. 371.

Malgrado ciò, almeno per ora questa forma devesi considerare come molto dubbia.

Questi cristalli presentano l'aspetto di quello indicato nella figura 2; in essi le facce $11\bar{1}$ sono sempre molto ruvide; molto meno lo sono quelle della $33\bar{5}$ che appariscono leggermente curve ed appannate; spesso striate sono le facce della 100. Il pinacoide è sempre non solamente striato ma presenta spesso dei veri solchi.

Le facce $10\bar{1}$, che sono sempre sufficientemente nitide e lucenti, presentano però spesso delle leggere curvature che lasciano supporre la presenza di facce vicinali.

Le più frequenti e maggiormente visibili fra queste curvature si hanno nelle zone $10\bar{1}\,.\,11\bar{1}$ ed in alcuni casi anzi esse si mostrano abbastanza accentuate da dare delle immagini distinte; in un cristallo misurai fra una di queste facce vicinali e la $10\bar{1}$ un angolo di 1°41.

Notevole è poi il fatto che quando queste curvature compariscono su una delle facce della $10\bar{1}$, esse si manifestano su tutte le altre, per cui si può concludere che non sono accidentali, ma che appartengono ad uno scalenoedro molto prossimo al prisma.

In altri casi si osservano altre curvature meno accentuate ancora e contenute nelle zone $10\bar{1}\,.\,111$ e che lasciano supporre una tendenza alla comparsa di un isosceloedro appena inclinato sulle facce della $10\bar{1}$; in questo caso però manca il carattere della presenza costante delle dette curvature su tutti gli spigoli $10\bar{1}\,.\,111$.

3) *Calcopirite di Traversella.*

Questa specie è assai frequente tanto a Brosso quanto a Traversella, essendo però molto più abbondante in quest'ultima località, dove talvolta si presenta in cristalli che tappezzano delle piccole geodi incluse nella dolomite e che hanno comunemente uno spiccatissimo abito tetraedrico, sebbene in essi siano sempre presenti tanto la $p\ \}\chi\,111\{$, quanto la $p_1\ \}\chi\,1\bar{1}1\{$.

Solo in alcuni casi i cristalli tendono ad assumere un aspetto oloedrico e questo lo notai specialmente in un gruppo di individui che si presentavano geminati parallelamente ad 111. Però anche in questi cristalli si scorgono delle differenze fra le facce dei due tetraedri per il fatto che frequentemente sulle facce dell'uno si osservano degli accrescimenti posteriori i quali mancano sulle facce dell'altro, accrescimenti che si presentano sotto forma di rilievi a perimetro irregolare ma limitati da ogni parte da facce piane isoorientate con quelle dei cristalli su cui compariscono.

Quando i cristalli hanno aspetto tetraedrico si nota che le facce del tetraedro più sviluppato sono sempre fortemente striate mentre invece sono nitidissime quelle dell'altro tetraedro.

Le forme da me osservate nei cristalli di Traversella sono le seguenti: $c\ \}001\{$, $p\ \}\chi\,111\{$, $p_1\ \}\chi\,1\bar{1}1\{$, $e\ \}101\{$, $z\ \}201\{$, $g\ \}\chi\,313\{$, $Y\}\chi\ 515\{^*$

μ }χ 11 11 1{* essendo quelle segnate con asterisco da considerarsi come nuove.

La 001 è molto rara e sempre si presenta lineare ad eccezione che nei cristalli geminati ad abito ottaedrico, nei quali si manifesta sotto forma di piccole e nitide facce quadrate.

Molto frequenti sono la 101 e la 201 sotto forma sempre di facce nitide e sufficientemente sviluppate; rarissime sono la χ 313 e χ 515 osservate sotto forma di facce striate in un solo cristallo; comune è invece la χ 11 11 1, la quale appartiene a quella serie di forme che vennero da Penfield [1] considerate come vicinali della 110, essendo molto prossima alla 551 di Lewis ed Hall [2].

Io la osservai in alcuni cristalli che presentavano la combinazione χ 111, χ $1\bar{1}1$, 101, 102, χ 11 11 1 e se talvolta le sue facce erano striate, in alcuni casi tuttavia potei avere delle immagini abbastanza nette.

I valori angolari da me ottenuti sono i seguenti:

	Valori ottenuti	Valori teorici (Dana) [3]
$\chi\, 1\bar{1}1 . 001$	54°22′	54°20′
$\chi\, 1\bar{1}1 . \chi\, 111$	70°9′	70°7′30″
$\chi\, 1\bar{1}1 . 101$	34°59′; 35°2′	35°3′45″
$\chi\, 1\bar{1}1 . 201$	39°11′	39°6′
$\chi\, 1\bar{1}1 . \chi\, 313$	42°47′	42°51′
$\chi\, 1\bar{1}1 . \chi\, 515$	48°9′	48°13′
$\chi\, 1\bar{1}1 . \chi\, 11\,\bar{1}\bar{1}\,\bar{1}$	39°35′; 39°36′	39°40′

Assumendo come fondamentale l'angolo $\chi\, 1\bar{1}1 . 001 = 54°22'$ si avrebbe per la calcopirite di Traversella:

$$c = 0{,}98645$$

I cristalli impiegati per le mie ricerche erano tutti di dimensioni piccole, difficilmente raggiungendo essi un'altezza di 3 o 4 millimetri; si osservano però a Traversella dei cristalli più voluminosi che sembrano presentare le stesse combinazioni di quelli piccoli, ma essi sono del tutto inadatti a qualsiasi misura anche per il fatto che generalmente sono superficialmente ricoperti di una patina nera di ossido di rame.

4) *Blenda di Traversella.*

La blenda è poco comune tanto a Brosso che a Traversella; la si incontra talvolta associata alla pirite, alla dolomite, alla siderite, al quarzo ed alla galena.

[1] *Chalcopyrite crystals from the French Creeck Iron Mines,* Amer. Journ. of science, XL (1890), pag. 207.

[2] Min. Mag. 58. (1900), pag. 324.

[3] *System of Mineralogy* (1892), pag. 80.

Il suo colore varia dal giallo ranciato al rosso bruno ed al bruno nerastro; i cristalli hanno generalmente dimensioni assai piccole, difficilmente avendo essi un'altezza di 3 o 4 millimetri.

Però mentre, per quanto ho potuto osservare, la blenda di Brosso non presenta grande interesse cristallografico, essendo nei suoi cristalli solamente presenti le $\sigma\,\}\chi\,111\{$, $\sigma_1\,\}\chi\,1\bar{1}1\{$, $d\,\}110\{$, invece a Traversella si notano talvolta dei cristalli che mostrano un maggiore numero di forme, avendo in essi constatato la presenza delle seguenti: $\sigma\,\}\chi\,111\{$, $\sigma_1\,\}\chi\,1\bar{1}1\{$, $a\,\}100\{$, $d\,\}110\{$, $\vartheta_1\,\}\chi\,5\bar{1}1\{$, $m\,\}\chi\,3\bar{1}1\{$, $n_1\,\}\chi\,2\bar{1}1\{$, $\chi_1\,\}6\bar{3}2\{$ essendo quest'ultima da considerarsi come nuova.

In alcuni cristalli si ha la combinazione 110, $\chi\,111$, $\chi\,2\bar{1}1$ ed in essi talvolta si osserva uno sviluppo delle singole forme molto regolare per modo che presentano una suddivisione in ottanti alternatamente occupati dalle sole facce $\chi\,111$ oppure da quelle della combinazione $110\,.\,\chi\,2\bar{1}1$.

In altri cristalli più comuni di quelli sopra descritti si ha la combinazione 110, $\chi\,111$, $\chi\,5\bar{2}2$, $\chi\,6\bar{3}2$; in questi cristalli prevalgono rempre le facce 110. La $\chi\,6\bar{3}2$ la osservai in questi cristalli sotto forma di sottili faccette lineari comprese nelle zone $\chi\,5\bar{2}2\,.\,110$; però in causa della poca certezza delle misure angolari che mi fu dato di ottenere, debbo, almeno per ora, considerare questa forma come dubbia.

Un terzo tipo di cristalli presenta la combinazione 100, 110, $\chi\,111\,\chi\,1\bar{1}1$, $\chi\,5\bar{1}1$, $\chi\,3\bar{1}1$, $\chi\,2\bar{1}1$ le quali forme tutte appariscono abbastanza nitide ad eccezione della $\chi\,2\bar{1}1$; anche in questi cristalli la forma prevalente è rappresentata dalla 110.

I valori da me ottenuti sono i seguenti:

	Valori ottenuti	Valori teorici
$2\bar{1}1\,.\,10\bar{1}$	29°59′30″ ; 30°	30°
$3\bar{1}1\,.\,111$	29°27′	29°29′45″
$5\bar{1}1\,.\,1\bar{1}1$	38°53′	38°56′30″
$5\bar{2}2\,.\,101$	30°35′	30°29′
$5\bar{2}2\,.\,2\bar{5}2$	43°21′	43°20′
$5\bar{2}2\,.\,52\bar{2}$	59° circa	58°59′
$6\bar{3}2\,.\,5\bar{2}2$	6° circa	5°47′
$6\bar{3}2\,.\,101$	25° circa	24°48′

5) *Galena di Brosso e Traversella.*

È poco abbondante tanto nell'una quanto nell'altra delle dette località; i cristalli possono però assumere delle dimensioni assai grandi e specialmente a Traversella dove non mancano dei cristalli cubici aventi un'altezza che supera i 5 centimetri.

A Brosso i cristalli hanno sempre un aspetto molto semplice essendo costituiti solamente dalla *a* }100{ oppure dalla sua combinazione con la *e* }111{, prevalendo ora l'una ora l'altra delle dette forme; raramente a queste forme si uniscono la *d* }110{ e la *n* }211{ rappresentate le une e le altre da facce assolutamente lineari. Abbastanza comuni sono i geminati secondo la legge nella quale è piano di geminazione la 111.

A Traversella è pure comune la 100 e frequentemente pure si osserva la combinazione 100.111; a queste forme si uniscono talvolta due triacisottaedri rispettivamente corrispondenti ai simboli *p* }221{ e π }661{ quest'ultimo nuovo per la galena.

Un cristallo alto due centimetri, appartenente alla collezione della Scuola degli Ingegneri, presenta la combinazione 111.100.221 essendo in esso prevalentemente sviluppate le facce 111.

In un piccolo cristallo, pur ottaedrico, da me separato da un esemplare che io raccolsi nell'estate del 1904 e che conteneva, associati alla galena, la blenda, la mesitina ed il quarzo, si ha la combinazione: 111, 100, 221, 661.

Da questo cristallo ottenni i seguenti valori angolari, alcuni dei quali si scostano di qualche poco da quelli teorici in causa della diffusione delle immagini:

	Valori ottenuti	Valori teorici
221.111	15°43′	15°47′30″
221.$\bar{2}$21	38°48′	38°56′30″
661.111	28°35′	28°32′30″
661.$\bar{6}$61	13°21′	13°26′

6) *Arseniopirite di Brosso e Traversella.*

Oltre che in masse compatte, l'arseniopirite trovasi tanto a Brosso che a Traversella in cristalli prismatici che presentano le facce curve e corrispondono alla combinazione *m* }110{, *c* }001{.

Solo a Brosso, ebbi occasione di osservare, associati alla galena, dei piccoli cristalli aciculari di arseniopirite, i quali presentano una maggior complessità di forme, avendo in essi determinato la combinazione *m* }110{, *c* }001{, *q* }011{, *y* }221{, essendo quest'ultima forma da considerarsi come nuova (fig. 3).

In questi cristalli è prevalentemente sviluppata la 110; discretamente lo è pure la 221; in alcuni si osservano pure comprese fra la 221 e la 001, delle faccettine lineari appartenenti alla 111; osservai pure alcuni geminati secondo 101.

Fig. 3.

Le misure angolari che io ottenni sono le seguenti:

	Valori ottenuti	Valori teorici (Dana) [1]
$110.1\bar{1}0$	68°17′	68°13′
$011.0\bar{1}1$	99°45′ ; 99°48′	99°50′
011.001	49°52′	49°55′
221.001	76°41′ ; 76°42′	76°44′

7) *Tetraedrite di Traversella.*

Questa specie deve considerarsi come molto rara a Traversella; la incontrai in piccoli cristalli tetraedrici, alti poco più di due millimetri al massimo, associati alla calcopirite ed alla dolomite. In cristalli che raggiungono l'altezza di più di mezzo centimetro apparisce talvolta associata alla magnetite ed alla dolomite negli strati alternanti.

Le forme presenti in essi sono le seguenti: a }100{, o }χ 111{, o_1 }χ $1\bar{1}1$}, n }χ 211{, n_1 }χ $2\bar{1}1${, μ_1 }$4\bar{1}1${, p }χ 221{, d }110{, β }χ 322{, essendo le combinazioni più comuni le seguenti: χ 111, χ $1\bar{1}1$, χ 211, χ $2\bar{1}1$; 100, χ 111, χ $1\bar{1}1$. χ $2\bar{1}1$. χ $4\bar{1}1$. χ 221, 110.

La χ 322 la osservai in un cristallo incompleto nel quale solo potei determinare inoltre la presenza delle χ 111 e χ 211.

	Valori ottenuti	Valori teorici
χ 211 . χ 111	19°29′	19°28′15″
χ $2\bar{1}1$. χ 111	61°55′	61°52′
χ $4\bar{1}1$. χ 111	56°59′	57°2′
χ 322 . χ 111	11°22′	11°25′
χ 221 . χ 111	15°49′	15°47′
110 . χ 111	35°17′	35°15′52″

8) *Cerussite di Traversella.*

Non molto frequentemente si osservano a Brosso ed a Traversella piccole incrostazioni di cristalli indistinti di cerussite sulla galena. Talvolta però a Traversella si osservano degli esemplari nei quali questi cristalli giungono fino ad una lunghezza di 3 o 4 millimetri e sono dotati di belle facce nitide.

In essi accertai la presenza costante della combinazione b }010{, m }110{, k }011{, p }111{, a cui frequentemente si aggiunge la z }130{.

Questi cristalli sono allungati parallelamente alle facce della 010 al solito striate; molto frequenti sono i geminati secondo 110, sebbene si tratti sempre solamente di gruppi bigemini.

[1] *System of Mineralogy* (1892), pag. 97.

I valori angolari da me ottenuti sono i seguenti:

	Valori ottenuti	Valori teorici (Dana) [1]
$110.\bar{1}10$	117°16′	117°14′10″
$130.\bar{1}30$	57°18′	57°19′
$011.0\bar{1}1$	71°42′	71°44′
$111.\bar{1}11$	87°41′30″	87°42′

Essi portano ai seguenti rapporti parametrici:

$$a : b : c :: 0,60960 : 1 : 0,72255$$

molto prossimi a quelli assunti da Dana [1] e ricavati da Kokscharow [2].

Filologia. — *Su le correnti di demarcazione dei nervi.* Nota del dott. MARIO CHIÒ, presentata dal Socio A. MOSSO.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Patologia vegetale. — *Ricerche sopra la batteriosi del fico.* Nota di L. PETRI, presentata dal Socio G. CUBONI.

Recentemente il prof. Cavara [3] ha pubblicato una Memoria sopra una particolare malattia del fico sviluppatasi già da molti anni in Calabria, malattia che si manifesta con l'apparizione di macchie brune sui rami, i quali poi disseccano verso l'estremità, mentre le radici si presentano perfettamente sane. Sezioni dei rami ammalati mostrano, in corrispondenza delle macchie brune, porzioni di tessuto legnoso necrosato di un color ocraceo più o meno scuro. L'esame microscopico mostra le trachee ripiene di batteri, i quali invadono anche il parenchima del legno, la zona cambiale e il parenchima corticale dando origine a grandi cavità lisigeniche.

L'autore ha isolato il microrganismo ritenuto causa delle alterazioni sopra indicate e ne riporta i caratteri colturali. Esso è un batterio e forma colonie vischiose, di color giallo sopra agar-agar, gelatina, patate; la gelatina è fusa lentamente. È strettamente aerobio.

[1] *System of Mineralogy*, 1892, pag. 286.

[2] *Materialien zur Mineralogie Russlands*, VI (1870), pag. 100.

[3] Cavara F., *Bacteriosi del Fico*. Atti dell'Acc. Gioenia di Sc. Nat. in Catania, Ser. 4, vol. XVIII. Cfr. anche Rivista di Patologia vegetale, anno I, n. 1 e Lopriore G. *Batteriosi del Fico* in Nuova Rassegna, Catania, anno XIV, fasc. 3, 1906.

È mobile, ma la replicata applicazione del metodo di Loeffler non ha mostrato all'autore ciglia vibratili [1]. Temperatura *optimum* 15°C. Sporifica nei substrati colturali per impoverimento di acqua o di materiali nutritizi.

Questo batterio si raggruppa in zooglee più o meno grandi, lobulate o botrioidi che si dissolvono poi in singoli individui. Provvisoriamento il batterio isolato è chiamato *Bacterium Fici* Cav.

I tentativi di riproduzione artificiale della malattia mediante inoculazioni del *B. Fici* in piante sane hanno dato per ora risultati negativi. L'autore è di opinione che l'infezione possa avvenire per ferite ai rami o asportazione di foglie o dei primi siconi.

Sino dall'aprile dello scorso anno ed a varie riprese la Stazione di Patologia vegetale riceveva dal prof. L. A. Casella della R. Scuola pratica di Agricoltura in Cosenza numeroso materiale riguardante una malattia che da 9 anni si manifesta nei ficheti di alcune località di quella provincia (territorio di Rota Greca e Mottafollone).

Le ricerche eseguite su tale materiale conclusero trattarsi di batteriosi [2] e concordano in gran parte coi risultati suesposti ottenuti dal prof. Cavara.

I rami giovani sono di preferenza attaccati mostrando macchie brune lungitudinali negl' internodi e più raramente trasversali in corrispondenza dei nodi.

La parte annerita si appiattisce e talvolta s'infossa a guisa di solco, gli strati peridermici si screpolano e gradatamente il ramo secca del tutto.

Il buono stato delle radici nelle piante ammalate oltre che dall'esame diretto è dimostrato dal fatto che gli alberi, i quali hanno la maggior parte delle foglie distrutte, emettono nuovi germogli perfettamente sani più in basso.

Questa malattia è conosciuta dai coltivatori col nome di « malattia del ragno » denominazione che indica però anche altri malanni del fico.

Essa attacca di preferenza i fichi *progiotti* e i primaticci (in vernacolo *culumbre*) che fruttificano alla fine di giugno [3].

Come già ha concluso il prof. Cavara (l. c.) è assolutamente da escludersi che la causa prima della malattia possa essere l'*Hypoborus Fici* Erich., anche nel senso di eventuale veicolo dei batteri. Moltissimi dei rami ammalati, che ho potuto esaminare, erano esenti da questo insetto che d'altra parte abbonda nei ficheti delle Puglie dove, per quante ricerche abbia fatto, non ho mai trovato un caso di batteriosi.

(1) Gl'insuccessi molte volte avuti col metodo di Loeffler dipendono da impurità del tannino e del solfato di ferro adoperati pel bagno mordente. Io adopero con buon successo i prodotti di Schuchardt (Goerlitz).

(2) Il prof. Casella ha già pubblicato nella Nuova Rassegna di Catania (anno XIV, fasc. 2) la risposta della R. Stazione di Patologia vegetale alla sua lettera (8 aprile 1905).

(3) Notizie tolte da lettera del prof. L. A. Casella (18 agosto 1905).

Le foglie dei rami ammalati che si mostrano qua e là ingiallite, poste in camera umida, dopo 14-20 ore, danno origine sulla pagina inferiore a colonie rilevate di color giallo, costituite da un batterio che presenta caratteri simili a quelli descritti dal prof. Cavara e che costantemente isolai dal legno necrosato di tutti i campioni inviatimi. Usando come materiale di semina per le piastre della semplice raschiatura superficiale della pagina inferiore delle foglie, anche senza tenerle in camera umida, ho potuto isolare lo stesso microrganismo.

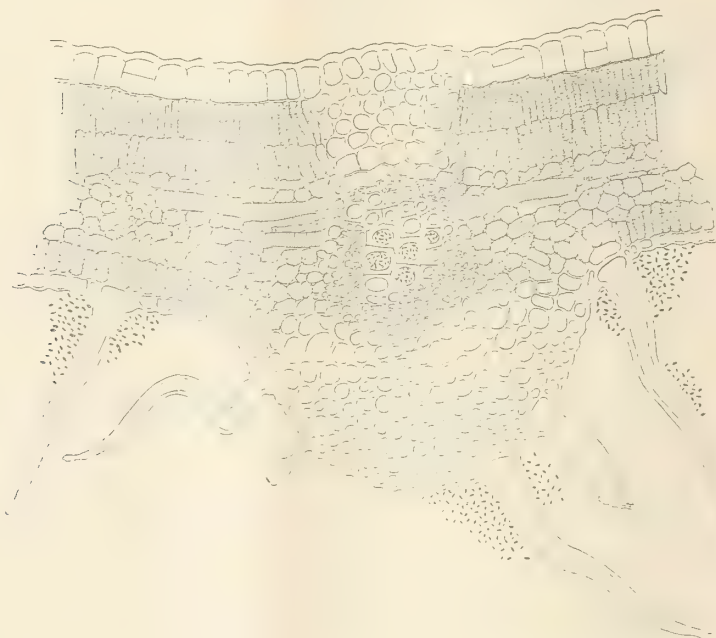



Fig. 1. — Porzione di una sezione trasversa di una foglia di fico. Batteri nelle tracheidi della nervatura e intorno ai peli epidermici.

Simile prova tentata sopra foglie sane non ha mai dato sviluppo nelle piastre a colonie del batterio in questione.

L'esame microscopico delle sezioni che corrispondono al punto del massimo ingiallimento del lembo fogliare, mostra la presenza del solito batterio formante piccole colonie intorno ai peli epidermici della pagina inferiore. Resta per tal modo dimostrato come *sulla superficie esterna delle foglie dei rami ammalati si trovi lo stesso microrganismo dei vasi del legno dci rami stessi.*

Le cavità stomatiche si presentano prive di batteri che si sviluppano invece numerosi nelle trachee e tracheidi delle nervature anche secondarie.

La presenza dei batteri all'esterno della foglia può interpretarsi o come uno stadio iniziale dell' infezione oppure come il risultato di una fuoruscita dei batteri dai tessuti necrosati della foglia nella quale si sarebbero diffusi dai rami attraverso i vasi.

Quale sia la via che i batteri seguirebbero tanto nel primo che nel secondo caso non ho potuto ancora precisare; l'aver trovato l'epidermide senza soluzioni di continuità anormali e le cavità stomatiche prive di batteri non costituisce per ora un dato da ritenersi per definitivo, necessitando altre e numerose ricerche eseguite su materiale fresco. Le colture dimostrando l' identità del batterio esterno con quello delle tracheidi delle nervature fanno presupporre come sicuro un passaggio di quest' ultimo attraverso l'epidermide della foglia.

Come questo passaggio avvenga e in qual senso per adesso lo ignoro completamente. Sono però di opinione che l' infezione abbia principio nelle foglie; anche il prof. Cavara (l. c. pag. 17) del resto non esclude questa possibilità:

« Certamente il modo di irradiarsi del processo patologico, quale ri-« sulta dall' esame anatomico, e cioè la presenza di focolai nella profon-« dità del cilindro legnoso, talvolta quasi a contatto del midollo, il tro-« varsi anche dei vasi singoli infarciti di zooglee bacteriche, mentre il cir-« costante parenchima non presentasi ancora invaso, rende assai verosimile « la ipotesi che il sistema conduttore e più precisamente i grandi vasi sieno « stati il veicolo del microrganismo patogeno, qualora tale sistema condut-« tore sia venuto in qualche organo aereo esposto agli agenti esterni ».

Nella mia opinione mi conferma poi il fatto, già osservato dai coltivatori stessi, che i rami giovani sono i primi attaccati, in secondo luogo l'esame anatomico dimostra più antica l' infezione del tessuto fibrovascolare della foglia. Infatti le sezioni dei rami ammalati eseguite in corrispondenza dei nodi mostrano alterazioni ben più profonde di quelle che si riscontrano nelle regioni internodali sottostanti. Mentre in quest' ultime per la massima parte la zona cambiale è ancora sana e le cavità lisigeniche si presentano solo in corrispondenza del libro molle, le sezioni corrispondenti ai nodi prossimi all'estremità apicale mostrano la zona cambiale completamente distrutta e grosse ed irregolari cavità nel parenchima corticale; specialmente lungo il percorso delle traccie fogliari la distruzione dei vari tessuti è al massimo grado.

Ora tutto ciò è certamente del più grande interesse nella eventualità di tentativi di una cura preventiva della malattia.

Il batterio che ho isolato dai rami e dalle foglie ammalate, sino dalla prima volta che mi pervenne tale materiale da Cosenza, deve essere riportato senza dubbio alla stessa specie cui appartiene quello isolato dal prof. Cavara, in ogni modo *esso è sicuramente l'agente delle alterazioni descritte*

poichè inoculato in piante sane riproduce la malattia in tutti i suoi caratteri.

I dati diagnostici principali sono: colonie prima bianche poi gialle-lutescenti tanto in agar-agar (con aggiunta di peptone e glucosio 1 %) che su gelatina con formazione dapprima nella parte centrale e poi anche nella periferica delle colonie di agglomerati di capsule più o meno grosse con uno o più batteri inclusi che dànno origine in uno stadio più avanzato di moltiplicazione a zooglee allungate ovali uniche o multiple (corrispondenti alle zooglee botrioidi di Cavara) (fig. 2). La gelatina è fusa fin dal 2° giorno ad

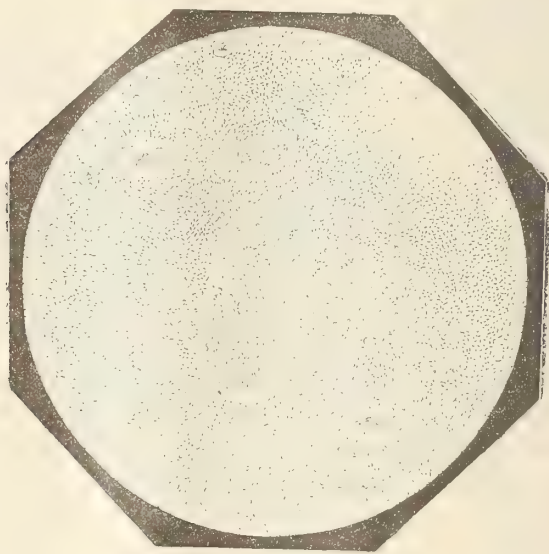



Fig. 2. — Zooglee d'*Ascobacterium luteum* Babès (da coltura in agar).

imbuto. Il latte non è coagulato ed ha reazione neutra. La laccamuffa non è ridotta. La soluzione di peptone dà una leggiera ed incostante reazione dell'indolo. I nitrati non sono ridotti, almeno in modo apprezzabile. È mobile ed è provvisto di 4-5 ciglia lunghe 6-8 volte il corpo (metodi di Loeffler e Van Ermengen).

Non forma spore coltivato su carote, su zucche, su mucillagine di semi di lino o di altea.

Le colture recenti o di lunga data su questi substrati esposte per mezz'ora a 70°C. *sono rimaste sempre completamente sterilizzate.*

Si notano spessissimo nelle colture forme d'involuzione vacuolate, talvolta con un vacuolo centrale che assume grandi dimensioni riducendo la parte colorabile del plasma a due porzioni apicali.

Corrispondono, morfologicamente, queste forme d'involuzione a grosso vacuolo centrale alle forme bisporulate del prof. Cavara? [1].

Il fatto, verificato da questo autore, del conservarsi inalterata la vitalità dei batteri per molti mesi in colture disseccate non implica la formazione di spore o di germi speciali resistenti. Tutto dipende dalle condizioni nelle quali l'essiccamento si è compiuto.

Servendomi delle colture pure su agar peptonizzata e glucosata (1 %) ho proceduto alle prove di riproduzione artificiale della malattia.

Porzioni della colonia batterica, sviluppata da poco tempo lungo la stria d'innesto nei tubi, venivano spappolate in 2 cc. di acqua distillata previamente sterilizzata,

Le inoculazioni furono eseguite con una piccola siringa di Pravaz, pure sterilizzata, introducendo l'ago nel foro fatto in antecedenza (per lasciare sgorgare il lattice) in corrispondenza di un nodo, dopo di averne distaccato la foglia. La ferita veniva chiusa con paraffina.

Queste inoculazioni furono eseguite il 20 aprile 1905 sopra una pianta di fico perfettamente sana dell'orto sperimentale annesso al Museo agrario. Il 18 maggio dello stesso anno i rami inoculati mostravano le gemme disseccate e le sezioni eseguite anche a 15 cm. dal punto d'inoculazione (verso la base del ramo) presentavano le trachee completamente ripiene di batteri, con produzione di gomma, tilli e imbrunimento delle pareti. Il batterio isolato da questi rami si manifestava nelle colture identico a quello che era stato inoculato.

Il prof. Cavara nello studio sul riferimento sistematico di questo batterio pone avanti l'ipotesi che altre batteriosi già conosciute possano essere prodotte da forme e varietà di un sol tipo specifico adattatesi a vita parassitaria nelle varie piante colpite. Sarebbe certamente molto importante anche dal lato dell'eziologia di molte malattie d'origine batterica stabilire nettamente i rapporti sistematici delle varie forme patogene, ed è per questa ragione che credo opportuno aggiungere alcune parole intorno a tale questione, ripromettendomi di far conoscere in una Memoria apposita il risultato di ricerche che attualmente ho in corso. I caratteri colturali ora descritti e in

[1] La formazione di due spore in un'unica cellula batterica è un fatto assai raro ed è solo spiegabile ammettendo (Schaudinn, Migula) un principio di divisione cellulare prima della formazione delle spore. In quelle poche specie dove questo fatto si verifica le cellule a due spore sono accompagnate del resto anche da quelle a una sola spora. Ammesso pure che per il *Bacterium Fici* il prof. Cavara abbia accertato cellule a due spore occorreva, per essere dimostrativo, uno studio più particolareggiato; ma l'autore stesso sembra non essere molto sicuro che si tratti di vere spore perchè nella descrizione aggiunge sempre a questa parola l'altra, di *germi*, di senso più lato. La cellula a due spore che riporta alla fig. 10 *d*, devesi a parer mio, considerare come una forma d'involuzione nella quale il citoplasma per un processo di autolisi è ridotto alle due porzioni polari.

gran parte quelli esposti dal prof. Cavara per l'agente della malattia del fico, coincidono perfettamente con quelli presentati dall'*Ascobacterium luteum*, specie studiata per la prima volta da Babès [1] il quale ne fece anzi il rappresentante tipico del nuovo genere *Ascobacterium*, caratterizzato dal fatto che in determinate condizioni di vita i singoli individui appariscono contenuti in una grossa massa ovale, gelatinosa, simile a un asco. Probabilmente questo stesso batterio era stato isolato altre volte, data la sua diffusione, ma forse mai aveva richiamato l'attenzione dei batteriologi. Certo è che da quando Babès l'ebbe isolato dall'aria del suo laboratorio e dalle acque della Dumbiwtza (Budapest) molte altre volte questo microrganismo è stato isolato, ma descritto però quasi sempre sotto altro nome, soltanto attualmente è possibile identificarlo dopo la diagnosi accurata di Babès [2].

L'*Ascobacillus citreus* di Uuna e Tommasdi [3], isolato dalla pelle dell'uomo in un caso di eczema seborroico, probabilmente rientra nella stessa specie. Nel 1903 io stesso ho descritto un bacillo capsulato (*B. capsulatus Trifolii*) [4] il quale pure deve essere riportato a questa stessa specie. Come *Ascobacillus Sacchari* Smith [5] descrive un bacillo che egli ha trovato associato alla *Pseudomonas vascularum* nella gommosi della canna da zucchero, dai caratteri colturali descritti dall'autore non si può distinguere questa specie dall'*Ascobacterium luteum*.

Peglion [6] ha isolato tanto dal Gelso come dalla Canapa, affetti da batteriosi, due bacilli che egli ritiene molto simili [7] con caratteri colturali che coincidono con quelli della specie di Babès. Anche Comes [8] certamente deve aver veduto questo batterio nei tessuti necrosati del fico, egli parla di ricca massa di zooglee, e il suo *B. gummis*, *in parte*, è certamente sinonimo dell'*Ascobacterium luteum*.

Cavara [9] nel 1897 ha isolato da tralci di vite ammalati un bacillo

[1] Cornil et Babès, *Les Bactéries*, 3e édit., 1890, I, pp. 155-58, figg. 54, 55.

[2] Anche Macé (*Traité pratique de Bactériologie*, 4e édit., 1901, pag. 1018, pl. XXXI) ne dà un'esatta descrizione; Thiry nel suo laboratorio l'ha isolato da un cavallo morvoso insieme al bacillo della morva.

[3] Monatshefte für probat. Dermatologie, Bd. IX, pag. 60.

[4] Nuovo Giornale Botan. Ital., anno 1903.

[5] *The gummosis of the sugar-cane* (Centrabl. f. Bakt. u. Parass. II Abt. Bd., IX, 1902, pag. 806).

[6] *Bacteriosi del Gelso* (St. agr. sp. XXX, 1897, p. 93; *Bacteriosi della Canapa* (R. C. R. Ac. Lincei, XI, 2° sem. 1902, pp. 32-34 e in Malpighia, anno X.

[7] Si tratta del *Bacillus Cubonianus* Macchiati, sinonimo del *Bacterium Mori* Boyer et Lambert.

[8] *Sulla gommosi dei fichi* (Atti del R. Ist. d'incoragg., Napoli, 1884.

[9] *Intorno alla eziologia di alcune malattie di piante coltivate* (St. agr. sp. XXX, 1897, pag. 482.

a zooglee che l'autore stesso [1] ritiene molto simile se non identico a quello della batteriosi del fico. Peglion [2] recentemente ha isolato dai tubercoli della rogna dell'Oleandro un bacillo, del quale ha potuto studiare il comportamento nelle colture e che si presenta identico a quello mostrato dal bacillo del fico, anzi inoculato in rami di fico perfettamente sani dà origine ad alterazioni simili a quelle caratteristiche della batteriosi studiata da Cavara. La prova se il bacillo del fico inoculato nell'Oleandro riproduca la rogna non ha dato per ora risultati soddisfacenti.

Savastano [3], Smith [4], Berlese [5] hanno isolato dai tubercoli dell'olivo un bacillo a colonie gialle che io stesso ho potuto studiare e che presenta caratteri colturali identici a quelli dell'*Ascobacterium luteum*; il bacillo che costantemente trovasi nel tubo digerente della mosca olearia rientra pure nei limiti di questa specie. Una batteriosi delle foglie di Geranio è pure causata dallo stesso bacillo.

Uno studio comparato di tutte queste forme potrà forse porre in evidenza alcune minime differenze nel comportamento sui mezzi colturali; forse si tratta di caratteri molto secondarî tali da costituire non delle differenze specifiche, ma solo delle deviazioni leggere da un tipo unico, determinanti delle varietà o razze di una stessa specie.

In ogni modo resta da ben definire queste differenze e soprattutto la specificità di questo microrganismo nella produzione delle alterazioni patologiche dove si ritrova. La sua ubiquità desta il dubbio che non si tratti altro che di un saprofita molto diffuso che solo in casi eccezionali possa diventare patogeno per le piante. Questo è quanto potranno porre in luce ulteriori ricerche.

(1) *Batteriosi del fico* (Atti dell'Acc. Gioenia di Sc. Mat. Catania, ser. 4ª, vol. XVIII.

(2) *La rogna o tubercolosi del Nerium Oleander* (Rend. R. Acc. Lincei, vol. XIV, 2° sem. 1905, pp. 462-63).

(3) *Il Bacillo della tubercolosi dell'Olivo* (Rend. R. Acc. Lincei, vol. V, 2° sem. 1889, pag. 92).

(4) Smith E. F., *Some observations on the biology of the olive-tubercle organism* (Centralbl. f. Bakt. (II Abt.), 1905, pp. 198-200, una tav.). L'autore ritiene questo bacillo quale impurità.

(5) Berlese Am., *Gravi alterazioni batteriche dell'Olivo* (Riv. di Patologia vegetale, nno I, n. 4, pp. 58-59 (originale) L'autore, il quale mi ha comunicato le colture, ritiene questo bacillo quale causa dei tubercoli isolati che si formano per infezione delle gemme o delle cicatrici fogliari.

E. M.

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª Transunti.
2ª Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — Transunti. Vol. I-VIII. (1876-84).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — Rendiconti Vol. I-VII. (1884-91).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — Rendiconti *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XV. (1892-1906). Fasc. 10°. 2° sem.
Rendiconti *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIV. (1892-1906). Fasc. 3°-4°.
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VI. Fasc. 1°-9°.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII. Fasc. 1°.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI
DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

Ermanno Loescher & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze.*

Ulrico Hoepli. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 18 novembre 1906.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

(*) Questa Nota verrà pubblicata nel prossimo fascicolo.

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Pubblicazione bimensile. *Roma 2 dicembre 1906.* N. 11.

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 2 dicembre 1906.

Volume XV.° — Fascicolo 11°

2° SEMESTRE.

ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 8 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei · qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell' art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all' autore. - *d*) Colla semplice proposta dell' invio della Memoria agli Archivi dell' Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall' art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica nell' ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto. è messa a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 2 dicembre 1906.

P. Blaserna, Presidente.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Geodesia. — *Riassunto dei lavori di collegamento e di verifica del valore della gravità in Palermo.* Nota del Corrispondente A. Venturi.

Il contributo, che alle misure internazionali di gravità cerca di portare l'Istituto geodetico della R. Università di Palermo, dapprima da solo, poi coll'appoggio della R. Commissione geodetica italiana, data dal 1899. L'apparato di Sterneck, che detto Istituto possiede, fu campionato a Vienna, dallo stesso inventore, nel marzo 1899; mentre a Palermo, la prima determinazione di gravità fu eseguita con quello strumento nel luglio-settembre di quell'anno medesimo. Seguì la campagna gravimetrica dell'agosto 1899; poi, dopo una verifica locale fatta nel 1901 sui quattro pendoli, per accertarne una eventuale variazione di lunghezza, e dopo una sosta involontaria, ebbero luogo le campagne del 1904, 1905, 1906. Palermo era, naturalmente, la stazione fondamentale cui dovevano riferirsi le misure istituite nei diversi luoghi, percorsi nelle varie campagne; però non poteva dirsi una sicura base di operazione, senza un valido controllo, esplicato per mezzo di una comparazione ulteriore con Vienna o con altro luogo, già con Vienna sicuramente legato. Inoltre, per poter riunire ad unico sistema tutte le misure eseguite in Sicilia, occorreva un riattacco fra le determinazioni eseguite nella regione orientale dal chiar. prof. Riccò, e le mie, che si estendono sul rimanente territorio dell'Isola.

Questi lavori di collegamento e di verifica, che erano indispensabili per dare salda base alla rete gravimetrica di Sicilia, io ho eseguiti in questi due ultimi anni, in occasione delle periodiche campagne che hanno per fine di dotar l'Isola di un ben distribuito sistema di valori della gravità. Riserbandomi di dar conto di tutto a suo tempo, credo utile, data l'importanza della questione, di fare subito una trattazione a parte dei lavori compiuti a scopo specifico di collegamento e di verifica, onde dimostrare che il sistema gravimetrico siciliano risponde alle giuste esigenze scientifiche che il metodo di Sterneck può consentire, e che quindi può aspirare alla parte che gli sarà fatta nelle ricerche avvenire sulla forma del Geoide.

Per l'esecuzione del prestabilito piano, senza ritornare a Vienna, esistendo a Padova, come ognuno sa, delle magistrali determinazioni di gravità relativa con riferimento a Vienna medesima, mi rivolsi all'illustre prof. Lorenzoni, cultore autorevole di tali studî; ed egli, colla cortesia che lo distingue, volle incaricarsi della nuova campionatura dei nostri pendoli. Le operazioni relative, compiute sotto l'alta direzione di lui, dal personale dell'Osservatorio di Padova, proff.[i] Ciscato, Antoniazzi e G. Abetti, ebbero luogo nei giorni 12-16 luglio 1906. Mi onoro porgere pubblicamente a tutti le mie più vive azioni di grazie.

Quanto al secondo proposito, cioè, di collegare le operazioni orientali colle occidentali, previo accordo col chiar. prof. Riccò, ho eseguito, quest'anno, fra le altre stazioni della campagna, anche quella di Milazzo, ove il detto professore fece, nel 1898, una delle sue determinazioni. L'allacciamento con Padova seguì a mezzo di due operazioni fatte in Palermo nel luglio-settembre 1905, alla distanza di 47 giorni; quello con Milazzo si effettuò pure con altre due operazioni eseguite qui ultimamente nel luglio-settembre 1906, alla distanza di 45 giorni. A Milazzo la stazione fu da me eseguita nei giorni 20, 21, 22 agosto 1906. Non essendo stato possibile stazionare nel luogo ove operò il prof. Riccò nel 1898, essendo esso stato adibito ad uso diverso, feci le operazioni in un locale poco discosto, alla stessa precisa altitudine di quello, di competenza della R. Cantina sperimentale; e compio il dovere di ringraziare il direttore di essa Cantina, dott. Pagnotta, che mi diè modo di accedervi.

*
* *

Il metodo seguito nelle misure fu, per ragione di omogeneità, il medesimo di quello sempre tenuto: con sedici prove pendolari (quattro per ogni pendolo), divise in due giorni, e con doppia determinazione di tempo all'Universale Salmoiraghi aventi i circoli di 29 cm. di diametro. Si usarono stelle nel verticale della polare, e altre nel 1° verticale, anche a scopo di controllo; le determinazioni singole erano da sedici a venti ogni sera. Nell'Istituto di Geodesia si veniva, così, ad investigare l'andamento del regolatore Strasser e Rhode: indi si pigliavano cronograficamente dei confronti periodici fra questo

e il pendolo Hawelk, animatore dell'apparato di coincidenza. Gli stati di questo pendolo, riportati negli specchietti che seguono, si ottennero riducendo tutti i confronti di un giorno ad un istante ideale medio, che sarebbe quello il quale nello specchietto è intestato con le parole « Data siderale ». A Milazzo, invece, il tempo si determinava direttamente sull'Hawelk.

Quanto alla correzione della durata di oscillazione dei pendoli Sterneck dovuta all'andamento dell'orologio, è chiaro che essa dipende, in ultima analisi, dai quattro stati assoluti di quest'ultimo, determinati, coi due metodi, nella prima e terza sera, cioè avanti e dopo le oscillazioni pendolari diurne. Se si dicono rispettivamente E_1, e_1. E_3, e_3 gli errori medî competenti a ciascuno di quei quattro stati, due della 1ª sera e due della 3ª, l'errore medio μ della marcia diurna media, che, come si è detto, è l'unico elemento da cui dipende la correzione dovuta all'andamento dell'orologio, sarà dato dalla espressione

$$\mu = \frac{1}{4}\sqrt{E_1^2 + E_3^2 + e_1^2 + e_3^2}\,.$$

Le E, e vedremo esser poco diverse da $0^s,1$; e le μ si troveranno tutte vicinissime a $0^s,06$: sicchè l'errore medio dell'andamento orario medio complessivo, non sarà molto diverso da $0^s,0025$; valore soddisfacente, se si considera che per esso la gravità non sarebbe influenzata che di circa un'unità e mezza di millesimi di centimetro.

I termometri Voytacich furono nuovamente campionati nell'Istituto fisico del chiar. prof. Macaluso, cui rendo nuove grazie. Il barometro aneroide Negretti e Zamba era confrontato spesso coll'ottimo Fortin del Gabinetto di Geodesia. Le operazioni in questo furono eseguite nel solito ottimo locale terreno ove già furono compiute tutte le altre.

*
* *

I valori delle durate di oscillazione a Vienna che i pendoli avevano nel marzo 1899, secondo la determinazione di Sterneck, erano, in tempo siderale:

116	117	118	119
$0^s,5060985$	$0^s,5068056$	$0^s,5070120$	$0^s,5069882$

e la gravità a Vienna, qual base di tutte le determinazioni relative, costituente il cosidetto *Wiener-System*, è

$$g_v = 980^{cm},876\,.$$

A Palermo, i valori d'oscillazione degli stessi pendoli, nel luglio-settembre

dello stesso anno, furono (1)

116	117	118	119
$0^s,5062974$	$0^s,5070071$	$0^s,5072195$	$0^s,5071922$

dalle quali, colle precedenti, si dedusse la gravità a Palermo,

$$g_p = 980^{cm},090 \pm 0^{cm}005 .$$

A Padova, nel 1905, giusta la relazione trasmessami dal prof. Lorenzoni, lo stato dell'orologio fu determinato dal dott. Antoniazzi; il quale, in base agli stati del regolatore Frodsham 1604, trovò, pel cronometro Nardin delle coincidenze $\left(N^o \frac{32}{7843}\right)$, l'andamento diurno:

$$+ 2^s,99 \pm 0^s,06$$

sul tempo siderale. Il prof. Ciscato e il dott. G. Abetti osservarono le oscillazioni in quantità eguali, ciascuno: l'amplitudine di quelle era di 12': il numero delle coincidenze era di 72. Trascrivendo i loro dati nelle mie abituali forme, si ha il quadro:

Osservazioni gravimetriche a Padova, 1905.

Data civile	Pend.	c	t	b	s	Data civile	Pend.	c	t	b	s
Luglio 12,389	116	$40^s,2545$	$22^o,34$	$760^{mm},9$	$0^s,5061424$	Luglio 14,375	116	$40^s,2507$	$22^o,28$	$759^{mm},7$	$0^s,5061433$
12,490	117	36,2369	22,41	60,7	68490	14,427	117	36,2404	22,37	59,7	68486
12,611	118	35,2067	22,40	59,7	70568	14,708	118	35,1885	22,40	59,4	70606
12,682	119	35,3320	22,50	59,5	70304	14,781	119	35,3254	22,39	59,6	70323
13,320	119	35,3429	22,16	60,6	70297	15,437	118	35,1992	22,20	61,6	70591
13,399	118	35,2129	22,31	60,9	70557	15,689	117	36,2290	22,25	60,3	68514
13,652	117	36,2479	22,29	58,3	68477	15,759	116	40,2528	22,28	60,2	61430
13,708	116	40,2520	22,42	57,7	61426	16,358	119	35,3239	22,09	62,0	70338

ove, come nelle altre mie Memorie, la data civile dell'istante medio delle osservazioni è in tempo dell'E. C. La colonna c indica la durata, in tempo siderale, dell'intervallo tra due coincidenze successive: t la temperatura cen-

(1) Venturi, *Determ. di gravità relativa* ecc., R. Accademia di Palermo, ser. 3a, vol. VI, Palermo, 1901.

tigrada, b la pressione barometrica ridotta a 0°, s infine indica la durata dell'oscillazione in tempo siderale, corretta, cioè fatte le riduzioni a 0°, al vuoto, all'arco infinitesimo ed al secondo siderale.

Le oscillazioni medie per ogni pendolo a Padova, sono, per ciò che precede:

116	117	118	119
$0{,}^{s}5061428$	$0.^{s}5068492$	$0{,}^{s}5070581$	$0{,}^{s}5070315$

Infine la gravità a Padova, in quanto dedotta dal *Wiener-System*, che è quella che qui dobbiamo impiegare, è

$$g_{pd} = 980^{cm},677.$$

*
* *

Quanto a Palermo (Istituto geodetico alla Martorana) già si è detto che le operazioni si fecero al modo di tutte le altre volte; appena giunti da Padova i pendoli, si fece la prima determinazione, nei giorni 23, 24 e 25 luglio: seguì la campagna gravimetrica, di cui darò conto in una prossima pubblicazione; e nei giorni 7, 8, 9 settembre fu eseguita la seconda determinazione di controllo. Qui si riuniscono i dati dell'una e dell'altra, cominciando dalle tabelle degli stati del pendolo Hawelk. In queste, chiamo con A e con B le due distinte determinazioni di tempo, e sotto la colonna corrispondente è segnato lo stato assoluto di Hawelk, col rispettivo errore medio solo agli stati della 1ª e 3ª sera, poichè da questi soli, dipende μ. Seguono gli andamenti orarî rispetto al tempo siderale [1].

Stati di Hawelk ed andamenti orarî, Palermo 1905.

Data siderale	Determinazione A		Determinazione B		And. or. medio
	Stato assoluto	And. or.	Stato assoluto	And. or.	
Luglio					
23,765	— 9ʰ.47ᵐ.27ˢ,24 ± 0ˢ,12		— 9ʰ.47ᵐ.27ˢ,26 ± 0ˢ,07		
		— 0ˢ,238		— 0ˢ,227	— 0ˢ,232
24,557	31,75		31,57		
		— 0,266		— 0,253	— 0,260
25,342	36,74 ± 0,15		36,33 ± 0,12		
Settembre					
7,768	+ 16.01.52,93 ± 0,09		+ 16.01.52,61 ± 0,16		
		+ 0,097		+ 0,104	+ 0.100
8,776	55,25		55,10		
		+ 0,165		+ 0,170	+ 0,168
9,769	59,21 ± 0,12		59,17 ± 0,13		

[1] L'Hawelk si monta e smonta ad ogni stazione: quindi non deve far meraviglia la diversità dello stato assoluto tra luglio e settembre.

Calcolando, come si è detto poco sopra, l'errore medio di ciascun andamento orario complessivo di luglio e di settembre, si trova per entrambi

$$\pm 0^s,0025$$

che corrisponde ad un errore medio, sull'andamento medio diurno, di $0^s,06$, come si è riscontrato a Padova.

Seguono, ora, le osservazioni gravimetriche di Palermo, prima e dopo la campagna; delle quali la prima fu eseguita, come si è detto, subito dopo l'arrivo dei pendoli da Padova.

Osservazioni gravimetriche a Palermo, 1905.

Data civile	Pend.	*c*	*t*	*b*	*s*	Data civile	Pend.	*c*	*t*	*b*	*s*
Luglio		s	o	mm	s	Luglio		s	o	mm	s
24,388	116	38,8895	26,63	758,50	0,5062950	25,390	116	38,9023	26,17	755,80	0,5062941
24,429	117	35,1278	26,62	—	69990	25,423	117	35,1286	26,64	—	70011
24,463	118	34,1480	26,41	—	72129	25,452	118	34,1480	26,70	—	72113
24,511	119	34,2615	26,35	758,30	71879	25,482	119	34,2764	26,80	755,90	71824
24,636	119	34,2883	26,35	758,60	71821	25,635	119	34,2718	26,55	755,90	71847
24,671	118	34,1433	26,70	—	72124	25,665	118	34,1375	26.55	—	72144
24,701	117	35,1162	26,72	—	70045	25,724	116	38,8706	26,59	—	70048
24,730	116	38,8792	26,52	757,40	62952	25,751	117	35,1112	26,67	755,70	62972
Settemb.						Settemb.					
—	116	—	—	—	—	9,380	116	39,2522	24,97	762,50	0,5062941
—	117	—	—	—	—	9,415	117	35,4265	25,12	—	70000
8,485	118	34,4128	25,80	763,30	0,5072108	9,445	118	34,4217	25,40	—	72106
8,612	119	34,5331	25,78	762,50	71834	9,476	119	34,5440	25,57	762,50	71834
8,645	116	39,2207	26,01	—	62946	9,626	119	34,5447	25,57	762,10	71833
8,679	117	35,4019	26,06	—	70008	9,659	118	34,4102	25,80	—	72113
8,712	118	34,4035	26,09	—	72115	9,695	117	35,4042	25,83	—	70013
8.743	119	34,5283	26,08	762,50	71846	9,725	116	39,2158	25,83	761,80	62961

Le durate medie di oscillazione, sono dunque, per ciascun pendolo:

1905	116	117	118	119
Luglio	s 0,5062956	s 0,5070023	s 0,5072128	s 0,5071843
Settembre	62949	70007	72110	71837
Diff.	+ 7	+ 16	+ 18	+ 6

Non è verosimile che in un mese di tempo all' incirca, i pendoli abbiano subite sensibili alterazioni di volume, e quel ch' è più, quasi nella stessa misura; per il che stimo più prudente ascrivere le piccole differenze sopra indicate, ad errori residui non determinabili, come flessioni possibili del supposto, attrito su di questo, irregolarità accidentale di andamento dell'orologio delle coincidenze, ecc. Si potranno, quindi, assumere come valori di oscillazione dei quattro pendoli, le medie dei valori precedenti; e avremo:

116	117	118	119
$\overset{s}{0},5062952$	$\overset{s}{0},5070015$	$\overset{s}{0},5072119$	$\overset{s}{0},5071840$

A provare il grado di esattezza di questi risultati, vale — in quanto si astragga da errori sistematici affettanti ugualmente tutti e quattro i pendoli — il metodo da me sempre adoperato [1], fondato sull' uguaglianza dei rapporti dei valori delle oscillazioni relative ad uno stesso pendolo, in due luoghi diversi. Costruendo i residui tra Padova e Palermo [2], abbiamo, indicandoli con w, ed esprimendoli in unità della 7ª decimale del secondo siderale:

$$w_1 = +1,2 \qquad w_2 = -5,4 \qquad w_3 = +1,2$$

e di qui si avrebbero i coefficienti intermediari

$$V_1 = v_1 = +1,2 \qquad V_2 = v_2 = -6,0 \qquad V_3 = v_3 = +2,6$$

e infine le correzioni dei valori oscillatori dei pendoli: e cioè, sempre in unità della 7ª decimale:

$$\delta_{1,1} = +0,7 \qquad \delta_{2,1} = +1,9 \qquad \delta_{3,1} = -4,6 \qquad \delta_{4,1} = +1,9$$

per Palermo: e

$$\delta_{2,1} = -0,7 \qquad \delta_{2,2} = -1,9 \qquad \delta_{3,2} = +4,6 \qquad \delta_{4,2} = -1,9$$

Le oscillazioni compensate sono, perciò:

	116	117	118	119
Palermo	$\overset{s}{0},5062953$	$\overset{s}{0},5070017$	$\overset{s}{0},5072114$	$\overset{s}{0},5071842$
Padova	0,5061427	0,5068490	0,5070586	0,5070313

(1) Venturi, *Sulla compensazione dei risultati nelle misure di gravità relativa terrestre*, N. Cimento, 1800.

(2) Venturi, Ibid, pag. 4.

Da una qualunque di queste coppie, si ricava la gravità a Palermo da quella di Padova: e viene

$$g_P = 980^{cm},086.3 \pm 0^{cm},002.5$$

poichè l'errore medio di una oscillazione compensata risultò [1]

$$E = 3,56 \times 10^{-7}.$$

Questo risultato mostra che la prima determinazione di gravità a Palermo nel 1899 era soddisfacentemente riuscita ad onta dei sei mesi circa che passarono fra la campionatura a Vienna e le operazioni a Palermo. Si ha dunque, riunendo:

Gravità di Palermo (da Padova): $980^{cm},086 \pm 0^{cm},002$

" " (da Vienna): $980^{cm},090 \pm 0^{cm},005$.

Si potrà quindi assumere la media ponderata di queste due determinazioni, e stabilire come valore della

Gravità a Palermo (Martorana) $= 980^{cm},086.6 \pm 0^{cm},004$.

Riferisco ora sul riattacco avvenuto a Milazzo, fra le misure del professore Riccò e le mie. Il luogo di operazione e la data furono già descritti sopra; aggiungerò che il tempo fu determinato non più col grande Universale usato nella specola geodetica di Palermo, ma col solito ottimo Universale trasportabile Starke-Salmoiraghi, che ha servito in questa e nelle altre campagne. La gravità determinata a Milazzo dal prof. Riccò con un apparato austriaco risultò:

$$g = 980^{cm},143.$$

A Palermo, le due abituali determinazioni d'andata e di ritorno, ebbero luogo nei giorni 23-25 luglio e 4-6 settembre 1906, in tutto nello stesso modo sopra descritto. Riporto qui i due quadri degli stati di Hawelk, e delle oscillazioni pendolari.

Stati di Hawelk ed andamenti orarî, Palermo 1906.

Data siderale	Determinazione A		Determinazione B		And. or. medio
	Stato assoluto	And. or.	Stato assoluto	And. or.	
Luglio					
23,638	$+12^s.18^m.21^s,50 \pm 0^s,13$	$-0^s,273$	$+12^s.18^m.21^s,00 \pm 0^s,14$	$-0^s,299$	$-0^s,286$
24,637	14,96		13,85		
25,652	09,17 ± 0,10	— 0.239	08,01 ± 0,11	— 0,240	— 0,240
Settembre					
4,748	+ 13.49.58,38 ± 0,07	— 0,743	+ 13.49.58,59 ± 0,11	— 0,757	— 0,750
5,762	40,30		40,16		
6,762	22,36 ± 0,08	— 0,747	22,45 ± 0,22	— 0.738	— 0,743

[1] Venturi, *Sulla compensazione, ecc.*, pagg. 13-14.

Gli errori medî di ciascun andamento orario complessivo, risultano

per luglio: ± 0^s,0025; per settembre: ± 0^s,0029

corrispondenti agli errori medî dei rispettivi andamenti medî diurni, rappresentati da:

per luglio: ± 0^s,060; per settembre: ± 0^s069.

Osservazioni gravimetriche a Palermo, 1906.

Data civile	Pend.	c	t	b	s	Data civile	Pend.	c	t	b	s
Luglio		s	o	mm	s	Luglio		s	o	mm	s
24,396	116	38,8931	25,11	757,70	0,5062951	25,382	116	38,8923	25,39	756,27	0,5062990
24,427	117	35,1247	25,31	—	70028	25,413	117	35,1270	25,55	—	70077
24,459	118	34,1490	25,47	—	72103	25,440	118	34,1519	25,67	—	72163
24,487	119	34,2733	25,54	758,20	71834	25,469	119	34,2773	25,83	756,30	71879
24,628	119	34,2797	25,86	756,20	71805	25,668	119	34,2789	26,00	756,30	71867
24,658	118	34,1443	26,00	—	72099	25,694	118	34,1485	26,18	—	72146
24,687	117	35,1199	26,01	—	70017	25,717	117	35,1237	26,17	—	70054
24,718	116	38,8827	26,03	756,50	62925	25,743	116	38,8939	26,20	756,00	62961
Settemb.						Settemb.					
5,381	116	38,5484	23,71	764,00	62957	6,378	116	38,5377	23,77	763,80	62976
5,418	117	34,8290	24,05	—	70061	6,410	117	34,8332	24,02	—	70052
5,447	118	33,8710	24,27	—	72133	6,439	118	33,8738	24,27	—	72131
5,475	119	33,9902	24,43	764,25	71864	6,468	119	33,9903	24,46	764,25	71866
5,637	119	33,9915	24,59	763,40	71851	6,634	119	33,9848	24,83	763,40	71834
5,669	118	33,8545	24,87	—	72146	6,662	118	33,8534	24,98	—	72143
5,701	117	34,8136	24,97	—	70045	6,690	117	34,8140	25,05	—	70042
5,732	116	38,5015	25,03	763,45	62973	6,718	116	38,5072	25,03	763,25	62964

Le durate medie di oscillazione sono dunque, per ciascun pendolo:

1906	116	117	118	119
Luglio	s 0,5062957	s 0,5070044	s 0,5072128	s 0,5071846
Settembre	2966	0050	2131	1854
Diff.	— 9	— 6	— 10	— 8

Possiamo adunque, per le ragioni sopra allegate, assumere come valori definitivi delle durate di oscillazione a Palermo 1906, le medie dei risultati precedenti: e avremo:

116	117	118	119
s 0,5062961	s 0,5070047	s 0,5072133	s 0,5071850

La posizione di Milazzo è

Latitudine = 38°.13'.10". Longitudine da Greenwich = 15°.14'.45". Altitudine m. 4.

Seguono gli stati del pendolo Hawelk a Milazzo.

Stati di Halwelk ed andamenti orarî, Milazzo 1906.

Data siderale	Determinazione A		Determinazione B		And. or. medio
	Stato assoluto	And. or.	Stato assoluto	And. or.	
Agosto	h m s s	s	h m s s	s	s
20,874	+ 1.18.09,43 ± 0,07		+ 1.18.09,25 ± 0,12		
		— 0,272		— 0,264	— 0,268
21,874	02,88		02,92		
		— 0,308		— 0,280	— 0,294
22,874	55.49 ± 0,14		56,20 ± 0,13		

Quindi l'error medio dell'andamento orario complessivo pei due giorni è ± 0^s,0025 corrispondente ad un errore medio sull'andamento medio diurno di ± 0^s,060, come a Palermo.

Le osservazioni pendolari sono riferite nel seguente quadro:

Osservazioni gravimetriche a Milazzo, 1906.

Data civile	Pend.	c	t	b	s	Data civile	Pend.	c	t	b	s
Agosto		s	o	mm	s	Agosto		s	o	mm	s
21,407	116	38,9978	24,86	762,80	0,5062809	22,408	116	38,9860	24,82	763,90	0,5062793
21,440	117	35,2082	25,12	—	69887	22,444	117	35,1987	24,98	—	69874
21,469	118	34,2213	25,31	—	71985	22,471	118	34,2190	25,12	—	71961
21,498	119	34,3372	25,51	763,00	71721	22,501	119	34,3392	25,30	764,10	71688
21,646	119	34,3512	25,79	763,10	71675	22,661	119	34,3442	25,54	764,30	71665
21,675	118	34,2258	25,60	—	71961	22,691	118	34,2106	25,57	—	71956
21,705	117	35,1966	25,45	—	69895	22,720	117	35,1892	25,49	—	69869
21,734	116	38,9810	25,28	763,10	62817	22,750	116	38,9628	25,37	764,30	62806

Le durate medie di oscillazione, son dunque, per ciascun pendolo:

116	117	118	119
s 0,5062806	s 0,5069869	s 0,5071956	s 0,5071665

Per controllo e compensazione insieme, sottoponiamo ora, questi risultati e quelli di Palermo 1906, sopra riportati, al solito metodo usato sopra fra Padova e Palermo 1905.

I residui sono, in unità della 7ª decimale del secondo siderale:

$$w_1 = -6{,}2 \qquad w_2 = -6{,}5 \qquad w_3 = -4{,}1$$

vale a dire, come i precedenti, assolutamente minimi. Comunque, proseguendo nel metodo, si troveranno i coefficienti intermedî, sempre nelle stesse unità:

$$v_1 = V_1 = -6{,}20 \qquad v_2 = V_2 = -3{,}40 \qquad v_3 = V_3 = +0{,}13$$

e di qui le correzioni da farsi ai valori delle oscillazioni, nella 7ª decimale:

Per Palermo: $\delta_{116} = +4{,}1 \quad \delta_{117} = -1{,}7 \quad \delta_{118} = -2{,}4 \quad \delta_{119} = 0{,}0$

Per Milazzo: $\delta_{116} = -4{,}1 \quad \delta_{117} = +1{,}7 \quad \delta_{118} = +2{,}4 \quad \delta_{119} = 0{,}0.$

Cosicchè, le oscillazioni corrette saranno

	116	117	118	119
Per Palermo	0,5062965 s	0,5070045 s	0,5072131 s	0,5071850 s
Per Milazzo	62802	69883	71968	71687

Da uno qualunque di questi rapporti, e col valore più sopra registrato della gravità a Palermo, avremo la gravità a Milazzo (Cantina sperimentale):

$$g_v = 980^{cm},149.8$$

Il prof. Riccò dà $g_r = 980{,}143.0$

Differenza: $\text{Diff.} = +0{,}006.8$

che può dirsi un ottimo risultato di verifica e di collegamento, fra le operazioni orientali e occidentali dell'Isola. Quanto all'errore medio delle precedenti determinazioni Milazzo-Palermo, riportate nei quadri precedenti, col solito metodo si trova: prima l'errore medio unitario,

$$\varepsilon = 4{,}25 \times 10^{-7};$$

indi l'errore medio delle risultanze

$$E = 3{,}35 \times 10^{-7};$$

e, infine, l'errore medio sul valore della gravità a Milazzo, che detto M_g, sarà:

$$M_g = \pm 0^{cm},0018 .$$

Onde la gravità a Milazzo sarà, secondo le recenti mie determinazioni:

$$g_m = \mathbf{980^{cm},149.8 \pm 0^{cm},001.8} .$$

*
* *

Per quanto, in base alle condizioni assolute a cui debbono soddisfare le durate di oscillazione dei pendoli, e che noi abbiamo trovate soddisfatte a meno di trascurabili residui, si possa essere sicuri della regolarità delle operazioni, pure non è senza interesse dare un'altra forma alla prova, considerando in ogni stazione, il valore del pendolo medio ideale, e cercando gli scostamenti fra esso e i valori dei singoli pendoli a cui si riferisce: questi scostamenti dovranno variare col pendolo considerato, ma non da stazione a stazione, a meno di piccole quantità, che dànno la misura dell'esattezza. Esprimendo gli scostamenti in unità della 7ª decimale, abbiamo:

STAZIONI	Pendolo medio	Scostamenti dal medio				Medio scostam.
		116	117	118	119	
Padova	s 0,5067704	6276	788	2877	2611	3138
Pal. Luglio 1905	9237	81	86	91	06	3141
Pal. Sett. 1905	9226	77	81	84	11	3138
Pal. Luglio 1906	9244	87	99	84	02	3143
Pal. Sett. 1906	9252	86	98	86	02	3143
Milazzo	9085	79	96	81	02	3140

che mostrano una ottima regolarità.

Sarà ancora utile, sulla questione della deformazione dei pendoli, riportare tutti i valori di oscillazione dei quattro pendoli usati, nei diversi anni nei quali oscillarono a Palermo.

DATA	116	117	118	119	Pendolo medio
1899 Luglio	s 0,5062974	s 0,5070071	s 0,5072195	s 0,5071922	s 0,5069290
1900 Sett.	954	061	157	875	62
1901 Agos.	982	105	193	916	99
1904 Luglio	922	047	126	849	36
1904 Sett.	925	055	129	844	38
1905 Luglio	956	023	128	843	38
1905 Sett.	949	007	110	837	26
1906 Luglio	957	044	128	846	44
1906 Sett.	966	050	138	854	52

L'andamento del pendolo medio ideale, sintetizzante i valori oscillatori dei quattro pendoli reali, mostra una quasi stazionarietà nel biennio 1899-1901;

e dopo la sosta dei tre anni 1901-4, apparisce un'altra quasi stazionarietà nel biennio 1904-6; ma questi ultimi valori sono sensibilmente inferiori a quelli del primo biennio. Pur non ammettendo che le intere differenze fra determinazione e determinazione sieno da ascriversi a deformazione del metallo dei pendoli (essendovi sempre a temere errori residuali o nel tempo, o nella flessione del supporto, o nell'attrito su di questo, ecc.) pure si deve riconoscere, fra l'andamento dei due bienni una netta diversità, ed ammettere che, sebbene con lentezza, abbia effettivamente avuto luogo una contrazione del metallo da cui i pendoli son costituiti, non tanto nei primi due anni, quanto nei cinque ultimi; contrazione che dalle ultime misure sembra accenni a cessare.

Matematica. — *Sulle superficie algebriche che ammettono una serie discontinua di trasformazioni birazionali.* Nota del Corrispondente F. Enriques.

La Nota, che mi onoro di presentare all'Accademia, porta un primo contributo al problema di determinare tutte le superficie algebriche che ammettono una trasformazione birazionale non periodica, e quindi una serie discontinua di trasformazioni. La possibilità di superficie siffatte, che non posseggano un gruppo continuo di trasformazioni, era conosciuta per gli esempii del sig. Humbert (superficie di Kummer) e del sig. Painlevè, ai quali ho aggiunto recentemente l'esempio delle superficie di genere $p_a = p_g = 0$ coi plurigeneri $P_2 = 1$, $P_3 = 0$.

Qui si dimostra che *le superficie con una trasformazione non periodica* (non possedenti un gruppo continuo di trasformazioni) *contengono sempre un fascio di curve ellittiche, all'infuori del caso* $p_a = P_2 = 1$. Questo caso sembra dar luogo ad una *vera eccezione* al teorema; infatti il sig. Fano mi comunica che una superficie del 4° ordine F_4, contenenente una sestica di genere due, ammette una serie discontinua di trasformazioni in sè, e pare che la suddetta F_4 non possieda in generale fasci di curve ellittiche.

A prescindere dalle superficie coi generi 1, il teorema sopra enunciato trae il suo interesse da ciò, che, sotto alcune condizioni complementari, esso è invertibile, di guisachè si può dire che *le superficie con un fascio di curve ellittiche ammettono in generale gruppi discontinui di trasformazioni in sè stesse.*

Un'analisi approfondita della questione permetterà di porre il resultato qui ottenuto sotto una forma più notevole. Infatti (lasciando sempre da parte il caso $p_a = P_2 = 1$) si potranno esprimere le condizioni perchè una superficie possegga una serie discontinua, ma non un gruppo continuo, di trasforma-

zioni birazionali, scrivendo che il genere lineare $p^{(1)} = 1$ $(p_a \geq 0 \ P_2 > 0)$, e che il numero degli *integrali doppi di 2ª specie* soddisfa ad una certa diseguaglianza.

Ma riservo questo teorema (che esige ancora qualche sviluppo) ad un'altra comunicazione.

1. Sia F una superficie algebrica la quale ammetta una trasformazione birazionale non periodica, ma non un gruppo continuo di trasformazioni in sè stessa. Anzitutto sarà il suo genere aritmetico

$$p_a \geq 0,$$

ed il suo bigenere

$$P_2 > 0 \qquad (P_2 \geq p_a);$$

infatti una superficie per cui $p_a = P_2 = 0$ è razionale (Castelnuovo), ed una superficie per cui $p_a < 0$ è riferibile ad una rigata, oppure è ellittica o iperellittica (Enriques), cioè tutte queste superficie posseggono gruppi continui di trasformazioni.

S' indichi con $p^{(1)}$ il genere lineare (virtuale) di F; il bigenere P_2, il trigenere P_3 ecc. soddisferanno rispettivamente alle diseguaglianze

$$\begin{aligned} P_2 &\geq p_a + p^{(1)} \\ P_3 &\geq p_a + 3p^{(1)} - 2 \\ P_4 &\geq p_a + 6p^{(1)} - 5 \\ &\ldots\ldots\ldots \end{aligned}$$

Quindi, se $p^{(1)} > 1$ e $p_a \geq 0$, si avranno su F almeno ∞^3 curve tricanoniche ecc.; ed è facile vedere che queste, a prescindere tutt'al più da parti fisse, saranno irriducibili, per modo che si potrà costruire una superficie φ, trasformata di F appartenente ad un certo spazio S_r, avente come sezioni iperpiane curve pluricanoniche.

Ora se F ammette trasformazioni birazionali in sè, queste si rispecchiano in trasformazioni proiettive di φ. Ma, com'è noto, una superficie che ammetta una trasformazione proiettiva non periodica, ammette tutto un gruppo continuo di trasformazioni proiettive, ed è razionale o rigata (Enriques-Fano). Ciò non potendo accadere per la φ, si conclude intanto che *il genere lineare di* F *vale*

$$p^{(1)} = 1.$$

2. Ora, lasciando da parte l'ipotesi che la F possegga trasformazioni in sè, vogliamo stabilire un teorema generale sulle superficie di genere lineare $p^{(1)} = 1$, per cui $p_a \geq 0$, $P_2 > 0$.

Designando con $p_g (= P_1)$ il genere geometrico, si possono distinguere i seguenti casi:

1) $\qquad p^{(1)} = 1, p_g > 1.$

Allora la superficie F contiene un fascio di curve ellittiche, costituito dalle curve canoniche o delle loro componenti, se quelle sono riducibili.

2) $$p^{(1)}=1\,,\,p_g=p_a=1\,.$$

Qui il bigenere P_2 può avere i valori

$$P_2=1 \quad \text{o} \quad P_2>1\,.$$

Se $P_2=1$ la superficie ha tutti i plurigeneri uguali ad 1; le curve pluricanoniche hanno l'ordine 0; ogni sistema lineare puro di genere π su F ha il grado $n=2\pi-2$. Il primo esempio di tali superficie è dato dalla superficie del 4° ordine che non contiene in generale fasci di curve ellittiche.

Se $P_2>1$ si ha su F un fascio di curve ellittiche bicanoniche, o componenti delle curve bicanoniche.

3) $$p^{(1)}=1\,,\,p_g=p_a=0\,,\,P_2>0\,.$$

Può aversi

$$P_2=1 \quad \text{o} \quad P_2>1\,.$$

Se $P_2=1$ la curva bicanonica può avere l'ordine 0 (essendo $P_3=P_5=\cdots=0$ $P_2=P_4=P_6=\cdots=1$), oppure l'ordine >0 (essendo $P_3>0$, $P_6>1$); ed in ambi i casi la F possiede fasci di curve ellittiche ([1]).

Se $P_2>1$ le curve bicanoniche, o le loro componenti, formano su F un fascio di curve ellittiche.

4) $$p^{(1)}=1\,,\,p_a=0\,,\,p_g=1\,.$$

Essendo l'irregolarità

$$p_g-p_a=1$$

la superficie possiede un integrale semplice di 1ª specie con due periodi e quindi un fascio ellittico di curve C, di grado 0 e di un certo genere $\pi\ (>0)$. Essa possiede poi una curva canonica K ellittica secante in $2\pi-2$ punti ogni curva C.

Vogliamo dimostrare che, dato possa essere $\pi>1$, sarà il bigenere $P_2>1$, e quindi si avrà su F un fascio di curve ellittiche costituito dalle curve bicanoniche o dalle componenti di queste.

Pongasi che sia $\pi>1$ e $P_2=1$; facciamo vedere che si arriva ad un assurdo.

Si costruisca il sistema lineare $|C''|$ secondo aggiunto ad una curva C del fascio; esso ha la dimensione $3\pi-3$ (perchè il primo aggiunto $|C'|=|C+K|$ ha il genere $3\pi-2$), e, stante l'ipotesi $P_2=1$, sega sulla C la serie bicanonica completa $g^{3\pi-4}_{4\pi-4}$.

([1]) Cfr. Enriques, *Sopra le superficie algebriche di bigenere uno.* Memorie della Società Italiana delle scienze (detta dei XL), 1906.

Ora designando con $\bar{C}$ un'altra curva qualsiasi del fascio ellittico dato su F, il sistema

$$|C'' + \bar{C} - C| = \bar{C}''|$$

è il secondo aggiunto a $\bar{C}$. Al variare di $\bar{C}$ tutti questi sistemi lineari formano un sistema continuo non lineare

$$\}C''\{,$$

di dimensione $3\pi - 2$, le cui curve segano su C gruppi della anzidetta serie bicanonica $g_{4\pi-4}^{3\pi-4}$. Pertanto dovranno esistere ∞' curve residue di C rispetto a $\}C''\{$, una delle quali è la curva bicanonica di F. Queste curve saranno, come la bicanonica, di genere 1, e comporranno un fascio ellittico. Ma tale conclusione è incompatibile coll' ipotesi $p_g = 1$, perchè a questo secondo fascio ellittico corrisponderà un secondo integrale semplice di 1ª specie di F, ciò che porta $p_g - p_a > 1$.

Raccogliendo i resultati dell'analisi precedente possiamo enunciare la conclusione:

Una superficie ($p_a \geq 0$, $P_2 > 0$) *di genere lineare* $p^{(1)} = 1$ *contiene sempre un fascio* (*razionale o irrazionale*) *di curve ellittiche*; *fa eccezione il caso delle superficie con tutti i generi* 1 ($p_a = P_2 = 1$).

3. In base ai nn. 1, 2, ogni superficie che ammetta una trasformazione generante una serie discontinua, ma non un gruppo continuo, di trasformazioni birazionali in sè stessa, possiede un fascio di curve ellittiche, oppure ha tutti i generi uguali ad 1.

Si tratta ora d' invertire, fin dove è possibile, questo resultato.

Sia F una superficie contenente un fascio di curve ellittiche C; e suppongasi che vi siano due curve K_1, K_2 secanti le C in uno stesso numero m di punti e secondo gruppi G'_m, G''_m i cui multipli non siano equivalenti.

Sopra una C generica consideriamo l' integrale ellittico di 1ª specie I, coi periodi ϖ, ϖ'; siano a_1, a_2 rispettivamente le somme dei valori di I nei punti dei due gruppi G_m, G'_m. Allora si può definire razionalmente una trasformazione birazionale della curva C in sè stessa, ponendo

$$I' \equiv I + a_1 - a_2 .$$

Questa trasformazione non è periodica, poichè si avrebbe altrimenti

$$r(a_1 - a_2) \equiv 0 \quad (\text{mod. } \varpi, \varpi').$$

Al variare di C nel fascio si ha una trasformazione birazionale della superficie F, le cui potenze formano un gruppo discontinuo.

È chiaro che se le curve K_1 K_2 segassero le C in un numero diverso di punti, p. es. in m_1, m_2 punti rispett. basterebbe sostituire ad esse due mul-

tipli convenienti, p. es. $m_2 K_1$, $m_1 K_2$, e si otterrebbe sempre una trasformazione non periodica di F, semprechè non vi sia equivalenza fra due multipli qualsiasi dei gruppi segati da K_1, K_2 sulle C.

Si può dunque affermare che:

Se una superficie algebrica contiene un fascio di curve ellittiche C, *e due curve secanti sulle* C *dei gruppi i cui multipli non sono equivalenti, essa ammette una trasformazione non periodica e quindi una serie discontinua di trasformazioni birazionali, che lasciano ferme le* C.

Questo caso si può considerare come il *caso generale* delle superficie con un fascio di curve ellittiche, quando le suddette superficie si definiscano come luogo di curve ellittiche, appoggiantisi, in un certo numero di punti, a delle linee direttrici.

Aggiungasi infine l'osservazione che se una superficie contiene due fasci di curve ellittiche, mutate in sè rispettivamente da due trasformazioni non periodiche, moltiplicando queste trasformazioni si otterrà in generale un gruppo discontinuo che non ammetterà fasci invarianti di curve ellittiche.

Matematica. — *Alcune considerazioni sulle funzioni armoniche ellissoidali.* Nota del Corrispondente G. Morera.

I matematici inglesi sogliono oggidì, sul modello della trattazione svolta nel classico « Treatise on natural Philosophy » di Thomson e Tait (vedi Appendice B, pag. 171 della I parte, 2ª edizione), basare la teoria delle armoniche sferiche sulla considerazione delle derivate dell'inversa del raggio vettore; è per es. questo il punto di partenza adottato in argomento nel celebre « Treatise on Electricity and Magnetism » del Maxwell (Chapter IX, vol. I, pag. 194 della 3ª edizione).

Con un procedimento simile si può trattare con vantaggio la teoria delle armoniche ellissoidali, come ho mostrato nella mia Memoria: *Sulla attrazione degli ellissoidi* (Mem. della R. Acc. di Torino, vol. LV, ser. II) e nella mia Nota: *Sull'attrazione degli strati ellissoidali* (Atti della R. Acc. di Torino, vol. XLI).

Il problema di Dirichlet per lo spazio interno all'ellissoide fu risoluto come è ben noto da Lamé coll'uso delle coordinate ellittiche, che lo condusse alla memorabile scoperta delle soluzioni semplici dell'equazione di Laplace, formate dal prodotto di tre identiche funzioni di ciascuna coordinata ellittica, colle quali soluzioni semplici mercè una serie infinita si esprime la soluzione cercata.

La scoperta di Lamé fu notevolmente perfezionata da Liouville, sia coll'osservare che i prodotti di Lamé sull'ellissoide si convertono con un cambiamento di variabili in funzioni sferiche, il che basta ad assicurare la

sviluppabilità in serie di tali prodotti di una funzione arbitrariamente data sull'ellissoide, sia nel considerare la seconda soluzione dell'equazione differenziale di Lamé per il fattore dipendente dal parametro degli ellissoidi omofocali. Questa soluzione, moltiplicata per gli altri due fattori considerati da Lamé, somministra infatti un'altra soluzione semplice dell'equazione di Laplace, che è armonica all'esterno dell'ellissoide; con queste armoniche elementari di seconda specie, mercè una serie infinita, si risolve per lo spazio esterno dell'ellissoide il problema di Dirichlet. Allo stesso risultato era pure giunto, pressochè contemporaneamente Heine [1].

Ma se da un canto i prodotti di Lamé di prima e seconda specie offrono un procedimento teoricamente soddisfacente ed elegantissimo per risolvere il problema di Dirichlet, rispettivamente all' interno ed all'esterno dell'ellissoide, dall'altro la legge della loro formazione è così involuta che malagevole ne riesce l' impiego nella risoluzione di problemi concreti.

Per ciò mi è sembrato plausibile il tentativo di sostituire ai prodotti di Lamé altre armoniche elementari la cui legge di formazione fosse esplicita e semplice.

Lo scopo è stato da me raggiunto considerando le derivate n^{me} della funzione potenziale U_n di un corpo ellissoidico la cui densità è:

$$n\left(1-\frac{x^2}{a^2}-\frac{y^2}{b^2}-\frac{z^2}{c^2}\right)^{n-1},$$

ove al solito con a, b, c sono indicati i tre semiassi dell'ellissoide.

Più precisamente nel secondo dei miei lavori sovra ricordati ho stabilito i seguenti teoremi.

TEOREMA A. *Se* $Q_n(x, y, z)$ *indica un polinomio armonico, omogeneo, del grado* n, *la funzione*

$$Q_n\left(a\frac{\partial}{\partial x}, b\frac{\partial}{\partial y}, c\frac{\partial}{\partial z}\right)U_n$$

è armonica all'interno ed all'esterno dell'ellissoide, e dà la funzione potenziale dello strato ellissoidale di densità:

$$h_n = -(-2)^{n-1} \cdot n! \, P \cdot Q_n\left(\frac{x}{a}, \frac{y}{b}, \frac{z}{c}\right),$$

ove P *designa la distanza fra il centro ed il piano tangente all'ellissoide nel punto* (x, y, z).

[1] Cfr. Heine, *Handbuch der Kugelfunctionen* (2ª edizione).

TEOREMA B. *Per ogni numero intero n, scelti $2n+1$ polinomi armonici, omogenei, di grado n:*

$$Q_n^{(0)}, Q_n^{(1)}, \dots, Q_n^{(2n)},$$

fra di loro linearmente indipendenti, si avranno in corrispondenza $2n+1$ armoniche ellissoidali indipendenti dell'n^{mo} ordine:

$$U_n^{(i)} = Q_n^{(i)}\left(a\frac{\partial}{\partial x}, b\frac{\partial}{\partial y}, c\frac{\partial}{\partial z}\right) U_n \quad (i=0, 1 \dots, 2n),$$

ed ogni armonica entro e fuori dell'ellissoide si può rappresentare colla serie:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{i=0}^{2n} \alpha_n^{(i)} U_n^{(i)},$$

ove le α indicano delle costanti.

TEOREMA C. *Sia f una funzione arbitrariamente data sull'ellissoide* (¹); *si ponga:*

$$\left.\begin{aligned} h_n^{(i)} &= -(-2)^{n-1} n!\, P\,.\, Q_n^{(i)}\left(\frac{x}{a}, \frac{y}{b}, \frac{z}{c}\right) \\ A_n^{(i,j)} &= \int U_n^{(i)} h_n^{(j)}\, dS = \int U_n^{(j)} h_n^{(i)}\, dS = A_n^{(j,i)} \end{aligned}\right\} (i, j = 0, 1, \dots, 2n),$$

ove dS indica l'elemento di superficie dell'ellissoide e le integrazioni vanno estese a tutto l'ellissoide; allora i coefficienti $\alpha_n^{(0)} \dots \alpha_n^{(2n)}$ dello sviluppo dell'armonica che soll'ellissoide diviene uguale ad f si ottengono dalle $2n+1$ equazioni lineari:

$$\sum_{j=0}^{2n} \alpha_n^{(j)} A_n^{(i,j)} = \int f\, h_n^{(i)}\, dS \qquad (i = 0, 1, 2, \dots, 2n),$$

il cui determinante è diverso da zero.

In particolare le funzioni $Q_n^{(0)}, Q_n^{(1)}, \dots, Q_n^{(2n)}$ si possono sempre scegliere in guisa che risultino nulle tutte le $A_n^{(ij)}$ per $i \neq j$, con la qual scelta l'indicato *processo d'integrazione dà isolatamente i coefficienti α_n*. Tale scelta dipende dalla riduzione a somma di quadrati di una forma quadratica a $2n+1$ variabili. Le funzioni di Lamé appartengono a questa particolare categoria delle nostre armoniche ellissoidali.

In questo breve lavoro, premesse alcune proposizioni sui polinomi armonici, dò una nuova e più diretta dimostrazione dei teoremi fondamentali A

(¹) Le limitazioni di imporsi all'arbitrarietà della f sono quelle stesse che occorrono per dimostrare la sviluppabilità in serie di funzioni sferiche, da una funzione data sulla sfera.

e B. Quanto al teorema C rimando il lettore al § VIII della mia ricordata Nota inserita nel vol. XLI degli Atti della R. Acc. di Torino (pag. 538-541).

1. Stabiliamo anzitutto un lemma algebrico, che è utile nella teoria delle funzioni armoniche.

Se P_n *indica un polinomio omogeneo, a coefficienti reali, si possono determinare in un sol modo: a meno di fattori costanti il cui prodotto è l'unità* n *funzioni lineari reali* $\alpha_i x + \beta_i y + \gamma_i z$ $(i = 1, 2, \ldots, n)$, *ed un altro polinomio reale* P_{n-2} *in guisa che risulti identicamente*:

$$(1) \qquad P_n(x, y, z) \equiv \prod_{i=1}^{n} (\alpha_i x + \beta_i y + \gamma_i z) + (x^2 + y^2 + z^2)\, P_{n-2}(x, y, z).$$

Interpretate x, y, z come coordinate omogenee di un punto nel piano, consideriamo le curve:

$$P_n(x, y, z) = 0 \quad , \quad P_2(x, y, z) \equiv (x^2 + y^2 + z^2) = 0,$$

le quali si intersecano in $2n$ punti imaginari due a due coniugati. Congiunta ciascuna intersezione colla propria coniugata avremo n rette reali:

$$\alpha_i x + \beta_i y + \gamma_i z = 0 \qquad (i = 1, 2, \ldots, n).$$

Si ponga:

$$\pi_n = \prod_{i=0}^{n} (\alpha_i x + \beta_i y + \gamma_i z),$$

e si consideri il fascio di curve:

$$P_n - \lambda \pi_n = 0,$$

il quale ha $2n$ punti base sulla conica: $P_2 = 0$.

Si determini λ in guisa che la corrispondente curva del fascio abbia a comune colla conica un altro punto fuori dei $2n$ anzidetti, la curva che così si ottiene si spezza nella conica ed in altra curva $P_{n-2} = 0$, sicchè detto λ_0 il parametro di tal curva avremo identicamente:

$$P_n - \lambda_0 \pi_n \equiv P_2 \,.\, P_{n-2}.$$

Si osservi che λ_0 è necessariamente reale giacchè i punti sovra $P_2 = 0$ sono due a due imaginari coniugati. Con ciò è dimostrata l'identità (1).

Interpretiamo x, y, z come coordinate ortogonali di un punto dello spazio e diciamo h_i la direzione i cui coseni sono proporzionali ad $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$; se in (1) cambiamo x, y, z in $\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}$ avremo:

$$(1') \quad P_n\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right) \equiv c \frac{\partial}{\partial h_1} \frac{\partial}{\partial h_2} \cdots \frac{\partial}{\partial h_n} + P_{n-2}\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right) \Delta_2,$$

ove c indica una costante e le n direzioni $h_1 \ldots h_n$ si possono a coppie invertire.

Di qui scende, come corollario: *una qualsiasi operazione derivatoria d'ordine n da effettuarsi sopra una funzione armonica, a meno di un fattore costante, equivale ad n derivazioni secondo n determinate direzioni.*

In particolare, essendo com'è notissimo:

$$\mathrm{P}_n\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right)\frac{1}{r} = \frac{\mathrm{Q}_n(x, y, z)}{r^{2n+1}},$$

ove: $r = \sqrt{x^2 + y^2 = z^2}$ e Q_n indica un polinomio armonico omogeneo del grado n, risulta che, a meno di un fattore costante, qualunque polinomio armonico omogeneo del n^{mo} ordine è dato dalla formula:

$$\frac{\partial}{\partial h_1}\frac{\partial}{\partial h_2}\cdots\frac{\partial}{\partial h_n}\frac{1}{r} = \frac{\mathrm{Q}_n(x, y, z)}{r^{2n+1}}.$$

2. Si ha:

$$\frac{\partial}{\partial h_1}\frac{1}{r} = -\frac{\alpha_1 x + \beta_1 y + \gamma_1 z}{r^3}, \quad \mathrm{Q}_1 = -(\alpha_1 x + \beta_1 y + \gamma_1 z),$$

dunque:

$$\mathrm{Q}_1\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right)\frac{1}{r} = -\frac{\mathrm{Q}_1}{r^3}.$$

Del pari si trova subito:

$$\frac{\partial}{\partial h_1}\frac{\partial}{\partial h_2}\frac{1}{r} = \frac{3(\alpha_1 x + \beta_1 y + \gamma_1 z)(\alpha_2 x + \beta_2 y + \gamma_2 z) - (\alpha_1\alpha_2 + \beta_1\beta_2 + \gamma_1\gamma_2)\, r^2}{r^5};$$

$$\mathrm{Q}_2\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right)\frac{1}{r} = 3\frac{\mathrm{Q}_2}{r^5},$$

e si dimostra ovviamente che sarà in generale:

$$\mathrm{Q}_n\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right)\frac{1}{r} = c_n\frac{\mathrm{Q}_n(x, y, z)}{r^{2n+1}},$$

ove c_n indica una costante.

Basta provare che se la relazione è vera per $n = m$ lo sarà pure per $n = m + 1$. Posto:

$$\frac{\mathrm{Q}_{m+1}}{r^{2m+3}} = \frac{\partial}{\partial h_{m+1}}\frac{\partial}{\partial h_m}\cdots\frac{\partial}{\partial h_1}\frac{1}{r} = \frac{\partial}{\partial h_{m+1}}\frac{\mathrm{Q}_m}{r^{2m+1}}.$$

si ha subito:

$$\mathrm{Q}_{m+1} = -(2m+1)\,\mathrm{Q}_m \cdot (\alpha_{m+1}x + \beta_{m+1}y + \gamma_{m+1}z) + \frac{\partial \mathrm{Q}_m}{\partial h_{m+1}}\, r^2,$$

dunque:

$$Q_{m+1}\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right)\frac{1}{r} = -(2m+2)\, c_m \frac{\partial}{\partial h_{m+1}} \frac{Q_m}{r^{2m+1}} = -(2m+1)\, c_m Q_{m+1};$$

sicchè si ha la formula generale:

$$Q_n\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right)\frac{1}{r} = (-1)^n\, 1 \,.\, 2 \ldots (2n-1) \frac{Q_n(x, y, z)}{r^{2n+1}}.$$

3. Posto:

$$f_x = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 \quad , \quad f_{xy} = x_1 y_1 + x_2 y_2 + x_3 y_3 ,$$

come ho dimostrato nel § 2 della mia Memoria: *Sull'attrazione degli ellissoidi*, si ha identicamente:

$$\frac{1}{2^n \,.\, n!}\left(y_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + y_2 \frac{\partial}{\partial x_2} + y_3 \frac{\partial}{\partial x_3}\right)^n f_x^n =$$
$$= f_{xy}^n + c_{n-2}\, f_{xy}^{n-2} f_x f_y + c_{n-4}\, f_{yx}^{n-4} f_x^2 f_y^2 + \cdots$$

ove le c sono delle costanti numeriche.

Indicata col simbolo Δ_2 l'operazione $\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2}$, si trova immediatamente:

$$f_{xy}^{n-2} f_y = \frac{1}{n(n-1)} \Delta_2 f_{xy}^n \quad , \quad f_{xy}^{n-4} f_y^2 = \frac{1}{n(n-1)(n-2)(n-3)} \Delta_2 \Delta_2 f_{xy}^n , \ldots$$

Orbene nella ricordata identità invece dei prodotti

$$\frac{n!}{p!\, q!\, r!} y_1^p y_2^q y_3^r \quad (p+q+r=n),$$

si possono porre delle costanti qualunque $\alpha_{p,q,r}$; poniamo per questi prodotti rispettivamente i coefficienti delle $x_1^p x_2^q x_3^r$ in un polinomio armonico omogeneo del grado n: $Q_n(x_1, x_2, x_3)$. Allora f_{xy}^n diviene Q_n, e siccome $\Delta_2 Q_n = 0$, scritto r^2 invece di $x_1^2 + x_2^2 + x_3^2$ si ha:

$$Q_n\left(\frac{\partial}{\partial x_1}, \frac{\partial}{\partial x_2}, \frac{\partial}{\partial x_3}\right) r^{2n} = 2^n \,.\, n!\, Q_n(x_1, x_2, x_3).$$

A questa identità applichiamo s volte l'operazione Δ_2 si conclude:

$$Q_n\left(\frac{\partial}{\partial x_1}, \frac{\partial}{\partial x_2}, \frac{\partial}{\partial x_3}\right) r^{2(n-s)} = 0 \qquad (s = 1, 2, 3 \ldots).$$

Dunque se $Q_n(x_1, x_2, x_3)$ indica un polinomio armonico omogeneo del grado n^{mo}, posto $\frac{x}{a}, \frac{y}{b}, \frac{z}{c}$ in luogo di x_1, x_2, x_3, si ha:

$$\begin{cases} Q_n\left(a\frac{\partial}{\partial x}, b\frac{\partial}{\partial y}, c\frac{\partial}{\partial z}\right)\nu^n = 2^n \,.\, n!\, Q_n\left(\frac{x}{a}, \frac{y}{b}, \frac{z}{c}\right) \\ Q_n\left(a\frac{\partial}{\partial x}, b\frac{\partial}{\partial y}, c\frac{\partial}{\partial z}\right)\nu^{n-s} = 0 \qquad (s = 1, 2, \ldots) \\ \nu = \frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2}\,. \end{cases}$$

4. La funzione potenziale del corpo ellissoidico di densità:

$$k = n\left(1 - \frac{x^2}{a^2} - \frac{y^2}{b^2} - \frac{z^2}{c^2}\right)^{n-1}$$

è notoriamente:

$$U_n = \pi abc \int_{s_0}^{\infty} \frac{\mu^n ds}{R(s)}\,,$$

$$\mu = 1 - \frac{x^2}{a^2+s} - \frac{y^2}{b^2+s} - \frac{z^2}{c^2+s}\,,\ R(s) = \sqrt{(a^2+s)(b^2+s)(c^2+s)}\,,$$

ove s_0 indica lo zero, ovvero la maggior radice dell'equazione $\mu = 0$, secondochè il punto potenziato (x, y, z) è interno, ovvero esterno all'ellissoide.

Designando con $Q_n(x, x, z)$ un polinomio armonico, omogeneo del grado n^{mo}, e posto:

$$U'_n = \pi abc\, Q_n\left(a\frac{\partial}{\partial x}, b\frac{\partial}{\partial y}, c\frac{\partial}{\partial z}\right)\int_{s_0}^{\infty} \frac{\mu^n ds}{R(s)}$$

si ha subito all' interno:

$$-\frac{\Delta_2 U'_n}{4\pi} = n\, Q_n\left(a\frac{\partial}{\partial x}, b\frac{\partial}{\partial y}, c\frac{\partial}{\partial z}\right)(1-\nu)^{n-1} = 0\,;$$

dunque U'_n *è la funzione potenziale di uno strato ellissoidale.*

La densità h_n di questo strato si calcola subito col teorema di Poisson e si trova facilmente, com'è spiegato al § 7 della mia Memoria:

$$h_n = -(-2)^{n-1}\, n!\, P \,.\, Q_n\left(\frac{x}{a} \cdot \frac{y}{b}, \frac{z}{c}\right).$$

Sovra l'ellissoide è lecito porre:

$$x = a \operatorname{sen}\theta \cos\omega\ ,\ y = b \operatorname{sen}\theta \operatorname{sen}\omega\ ,\ z = c\cos\theta$$

e le θ e ω si possono interpretare come coordinate curvilinee.

Il significato di queste coordinate ausiliarie è ovvio.

Si considerino gli ellissoidi omofocali al dato e le loro traiettorie ortogonali. Si imagini un punto P che a partire dall'ellissoide fondamentale percorra all'esterno una di queste traiettorie.

I tre semiassi dell'ellissoide omofocale passante per P sono: $\sqrt{a^2+s_0}$, $\sqrt{b^2+s_0}$, $\sqrt{c^2+s_0}$, ed i tre rapporti $\frac{x}{\sqrt{a^2+s_0}}, \frac{y}{\sqrt{b^2+s_0}}, \frac{z}{\sqrt{c^2+s_0}}$ al muoversi di P non mutano; sicchè, quando P lungo la traiettoria va all'infinito, si avrà:

$$\begin{cases} \lim \dfrac{x}{\sqrt{a^2+s_0}} = \lim \dfrac{x}{r} = \operatorname{sen}\theta\cos\omega, \\ \lim \dfrac{y}{\sqrt{b^2+s_0}} = \lim \dfrac{y}{r} = \operatorname{sen}\theta\operatorname{sen}\omega, \\ \lim \dfrac{z}{\sqrt{c^2+s_0}} = \lim \dfrac{z}{r} = \cos\omega, \end{cases}$$

cioè: θ e ω sono le coordinate sferiche della traccia di detta linea sulla sfera di raggio infinito.

L'espressione di h_n diviene:

$$h_n = (-1)^n 2^{n-1} . n! \, \mathrm{P} . \varphi_n(\theta, \omega),$$

ove φ_n designa la funzione sferica dell'ordine n corrispondente al polinomio armonico Q_n.

Sia data sull'ellissoide una distribuzione di *densità qualunque* che scriveremo sotto la forma: $h = \mathrm{P} . \psi$. La ψ si può riguardare come una funzione di θ e ω, arbitrariamente data sulla sfera di raggio uno, e sviluppare in una serie di funzioni sferiche di questi argomenti:

$$\psi = \psi_0 + \psi_1 + \psi_2 + \cdots$$

Si assuma

$$\varphi_n = \frac{(-1)^n . \psi_n}{2^{n-1} . n!} \qquad (n = 0, 1, 2 \ldots),$$

e si considerino i corrispondenti polinomi armonici omogenei $Q_n(x, y, z)$, ottenuti dalle φ_n ponendo in $\varrho^n \varphi_n$:

$$\varrho \operatorname{sen}\theta\cos\omega = x \;,\; \varrho \operatorname{sen}\theta\operatorname{sen}\omega = y \;,\; \varrho\cos\omega = z.$$

Detta r la distanza fra l'elemento dS ed il punto x, y, z si ha:

$$\mathrm{U} = \int \frac{h\,d\mathrm{S}}{r} = \sum_{n=0}^{\infty} \int \frac{\psi_n \mathrm{P}\,d\mathrm{S}}{r};$$

dunque *lo sviluppo della funzione potenziale dello strato ellissoidale di densità h è*

$$U = U_0 + U'_1 + U'_2 + \cdots$$

ove

$$U'_n = \pi abc\, Q_n\left(a\frac{\partial}{\partial x}, b\frac{\partial}{\partial x}, c\frac{\partial}{\partial z}\right)\int_{s_0}^{\infty}\frac{\mu_n\, ds}{R(s)}\,.$$

Questa serie, ammessa ben inteso la sviluppabilità della ψ in serie di funzioni sferiche, converge uniformemente all'esterno ed all'interno dell'ellissoide. Con ciò è dimostrato il teorema B.

Se invece di dare la densità della distribuzione sull'ellissoide, dell'armonica U si prescrivono i valori su di questo, lo sviluppo della U nelle nostre armoniche ellissoidali è somministrato dal teorema C, del quale teorema stimo superfluo di qui ripetere la dimostrazione.

5. Il caso particolare in cui l'ellissoide divenga una sfera offre una facile verifica dei risultati ottenuti.

Assunto:

$$a = b = c = 1\,,$$

si ha:

$$\mu = 1 - \frac{r^2}{1+s}\,, \quad \int\frac{\mu^n\, ds}{R(s)} = -\frac{2}{r}\int\left(1 - \frac{r^2}{1+s}\right)^n d\,\frac{r}{\sqrt{1+s}}\,,$$

sicchè posto

$$v = \frac{r}{\sqrt{1+s}}\,,$$

risulta:

$$\int\frac{\mu^n\, ds}{R(s)} = -\frac{2}{r}\left[v - n\frac{v^3}{3} + \frac{n(n-1)}{1\,.\,2}\frac{v^5}{5} - \cdots + (-1)^n\frac{v^{2n+1}}{2n+1}\right].$$

All'esterno della sfera avremo:

$$U_{n,i} = \frac{2\pi}{r}\left[1 - \frac{n}{3} + \frac{n(n-1)}{1\,.\,2}\frac{1}{5} - \cdots + (-1)^n\frac{1}{2n+1}\right] = $$
$$= \frac{2^{n+1}\,.\,n!}{1\,.\,3\ldots(2n+1)}\frac{\pi}{r}\,.$$

All' interno avremo invece:

$$U_{n,e} = 2\pi\left[1 - n\frac{r^2}{3} + \frac{n(n-1)}{1\,.\,2}\frac{r^4}{5} - \cdots + (-1)^n\frac{r^{2n}}{2n+1}\right];$$

e si verifica subito che:

$$\Delta_2 U_{n,i} = -4n\pi(1 - r^2)^{n-1} = -4\pi k\,.$$

Per mezzo delle formule dimostrate nei §§ 2 e 3 si trova immediatamente:

$$\left.\begin{aligned} U'_{n,e} &= Q_n\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right) U_{n,i} = (-1)^n \frac{2^{n+1} \cdot n!}{2n+1} \pi \frac{Q_n(x, y, z)}{r^{2n+1}} \\ U'_{n,i} &= Q_n\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right) U_{n,i} = (-1)^n \frac{2^{n+1} \cdot n!}{2n+1} \pi Q_n(x, y, z) \end{aligned}\right\} ;$$

sicchè tanto all' interno quanto all'esterno della sfera si ha:

$$\Delta_2 U'_n = 0 .$$

La densità dello stato sferico di funzione potenziale U'_n risulta per la nostra formula generale:

$$h_n = (-1)^n 2^{n-1} \cdot n! \, Q_n(\text{sen}\,\theta \cos\omega , \text{sen}\,\theta \,\text{sen}\,\omega , \cos\omega) ,$$

ove ora θ e ω sono le coordinate polari del punto sulla sfera.

D'altra parte, posto:

$$\varphi_n = \frac{4\pi}{2n+1} h_n ,$$

si ha com' è ben noto:

$$U'_{n,i} = r^n \varphi_n \quad , \quad U'_{n,e} = \frac{\varphi_n}{r^{n+1}} ,$$

formule che confermano quelle ottenute poc' anzi.

Astronomia. — *Osservazioni delle comete 1906 g ed h fatte all'equatoriale Steinheil dell' Osservatorio al Collegio Romano.* Nota del Socio E. MILLOSEVICH.

COMETA 1906 g.

Fu scoperta da H. Thiele a Kopenhagen la notte 10-11 novembre. L'astro fu trovato al Collegio Romano dal dott. E. Bianchi la notte 11-12 novembre, e fu osservato come segue:

1906 Novembre 11	$14^h\, 27^m\, 46^s$	R. C. R.	
α apparente cometa	9 19 53. 89	(9^n.554)	(Bianchi).
δ » »	$+13°\, 31'\, 12''.\, 5$	(0. 677)	
1906 Novembre 12	$15^h\, 7^m\, 57^s\, \frac{1}{2}$	R. C. R.	
α apparente cometa	9 24 25. 16	(9^n.488)	(Zappa)
δ » »	$+14°\, 45'\, 34''$ 1	(0. 652)	
1906 Novembre 14	$13^h\, 33^m\, 37^s$	R. C. R.	
α apparente cometa	9 33 15. 79	(9^n.624)	(Bianchi)
δ » »	$+17°\, 9'\, 58''.\, 8$	(0. 683)	

1906 Novembre 22	13^h 53^m 41^s	R. C. R.	
α apparente cometa	10 15 9. 76	(9^n.650)	(Zappa)
δ » »	+ 27° 59′ 43″. 7	(0. 583)	
1906 Novembre 25	13^h 17^m 0^s	R. C. R.	
α apparente cometa	10 33 13. 20	(9^n.633)	(Millosevich)
δ » »	+ 32° 9′ 52″. 2	(0. 607)	
1906 Novembre 25	13^h 37^m 48^s	R. C. R.	
α apparente cometa	10 33 18. 72	(9^n.620)	(Bianchi)
δ » »	+ 32° 11′ 7″. 2	(0. 573)	
1906 Novembre 29	12^h 31^m 23^s	R. C. R.	
α apparente cometa	10 59 34. 56	(9^n.742)	(Zappa)
1906 Novembre 29	12^h 43^m 19^s	R. C. R.	
δ » »	+ 37° 36′ 1″. 0	(0. 640)	

La cometa, con piccole amplificazioni, apparve lucente con nucleo definito, il quale si affievolisce subito sotto medie amplificazioni, rimanendo un astro di luce diffusa più intensa verso il centro e abbracciante circa 1′½.

Cometa 1906 h.

Fu scoperta fotograficamente la sera del 14 novembre a Taunton da Metcalf.

Fu da me trovata il 22 novembre. Nucleo di 12ma gr. rotonda, testa = 1′, nucleo dissimetrico. Debolissima.

1906 Novembre 22	9^h 38^m 32^s	R. C. R.	
α apparente cometa	4 2 49. 24	(9^n.402)	(Millosevich)
δ » »	— 3° 55′ 19″. 3	(0. 792)	
1906 Novembre 22	10^h 5^m 6^s	R. C. R.	
α apparente cometa	4 2 48. 71	(9^n.320)	(Zappa)
δ » »	— 3°′ 55 28″ 2	(0. 794)	
1906 Novembre 23	12^h 19^m 22^s	R. C. R.	
α apparente cometa	4 2 32. 13	(8. 677)	(Bianchi)
δ » »	— 4° 6′ 34″. 0	(0. 799)	
1906 Novembre 25	14^h 36^m 12^s	R. C. R.	
α apparente cometa	4 2 0. 12	(9. 473)	(Bianchi)
δ » »	— 4° 26′ 1″. 7	(0. 792)	
1906 Novembre 26	15^h 37^m 36^s	R. C. R.	
α apparente cometa	4 1 44. 28	(9. 576)	(Bianchi)
δ » »	— 4° 34′ 37″. 0	(0. 785)	

Fisica. — *Sulle esperienze degli spari contro la grandine, eseguiti a Castelfranco Veneto negli anni 1902-1906.* Nota del Socio P. Blaserna.

Nell'anno 1902, il Ministero d'allora mi fece l'onore di nominarmi presidente della Commissione incaricata di studiare gli effetti grandinifughi degli spari. Si trattava di scegliere una zona battuta spesso da quel flagello e di vedere, se ed entro quali limiti si poteva sperare un rimedio contro i formidabili effetti della grandine.

Furono fatte varie offerte al Governo, di zone flagellate dalla grandine. La Commissione scelse quella di Castelfranco Veneto, la quale nei due precedenti anni aveva avuto molto a soffrire. Trattavasi di una zona di più che 6000 ettari di terreno, alla quale si potè largamente provvedere coi mezzi inscritti nel bilancio e con quelli offerti dal Consorzio locale.

Il programma della Commissione era molto semplice.

Si sceglieva una zona possibilmente battuta dalla grandine, la quale si dotava dei migliori cannoni grandinifughi che l'industria avesse creato; questi cannoni si collocavano alla distanza metà di quella indicata dai fautori degli spari, e si provvedeva agli spari medesimi colla maggiore larghezza possibile. Se nonostante questo insieme grandioso di mezzi non si fosse riusciti a scongiurare il funesto pericolo, voleva dire che l'efficacia degli spari non avrebbe potuto più ammettersi.

Fu così che si collocarono nella zona suddetta 200 cannoni costruiti sul miglior tipo esistente, fornito dalla casa C. Greinitz Neffen di Graz, dalla tromba di 4 metri e dalla carica di 180 grammi di polvere da mina. Più tardi, siccome la moda era venuta per i cannoni ad acetilene, furono collocati ancora 22 cannoni di questo tipo, forniti dalla casa Maggiore di Padova, dei quali uno addirittura gigante (tromba di 14 metri).

L'impianto dato dalla Commissione a questi esperimenti fu altamente lodato dalla Conferenza Internazionale di Graz per gli spari grandinifughi. Ma le esperienze dirette dal prof. Pochettino ed eseguite con un personale scelto e numeroso, non riuscirono pur troppo favorevoli agli spari medesimi. Come ebbi già a dichiarare alla Conferenza di Graz nel 1902 i terreni più battuti dalla grandine erano quelli protetti dai migliori cannoni; meno flagellati riuscirono i terreni protetti da cannoni di minor calibro e rimasero immuni le terre non protette. Era proprio il rovescio di ciò che si sarebbe potuto desiderare. Pur tuttavia, per non fermarsi ad un primo esperimento, gli spari si continuarono anche nel 1903 e nel 1904, ma l'esito negativo rimase lo stesso.

Intanto l'enorme entusiasmo col quale il paese aveva accolto l'idea degli spari era rapidamente scomparso e si tramutò in un vero sentimento di ostilità. Alla fine nel 1904 io potei dire, senza esagerazione, che ero il solo ancora che sparasse, mentre ero stato quasi il solo a dichiarare la nessuna fiducia negli spari che io avevo. La Camera dei Deputati si mostrò sempre più e più ritrosa a lasciar continuare queste esperienze; ma io devo particolarmeute ringraziare il Ministero, per aver riconosciuto, che esperienze d'indole scientifica dovevano farsi con criterî più calmi e più sereni e dovevano condursi in modo esauriente, per non dover poi ritornare dopo pochi anni sulla medesima questione.

Ma dopo il 1904, sarebbe stato in verità esagerato il voler continuare sulla medesima via; il paese non ci seguiva più, e la sola Francia erasi ancora mantenuta in favore degli spari. Questa questione degli spari grandinifughi in fondo rassomiglia ad una grande ondata, che prese le mosse dalla Stiria austriaca, invase tutta l'alta Italia e poi andò a finire in Francia, ove perdura ancora, ma con sintomi evidenti di forte ribasso. Per noi la si potè considerare come una questione esaurita.

Ma all'infuori dei cannoni, cosidetti grandinifughi, sorsero altri congegni che meritavano un attento esame. Specialmente in Francia si magnificava molto l'effetto prodotto dai razzi. La Commissione si fece un dovere di esaminarli tutti, di qualunque provenienza fossero. Quasi tutti si mostrarono fin dal principio completamente inefficaci, come i razzi adoperati nei fuochi d'artificio. Essi non andavano al di là dei 200-300 metri di altezza, e non potevano avere evidentemente alcuna influenza sull'andamento delle nubi grandinifere. Ma la casa Aulagne di Monteux mise a nostra disposizione dei razzi perfettamente costruiti e che andavano fino all'altezza di 900-1200 metri. Si potevano così far scoppiare in mezzo alle nubi grandinifere: ma anche per essi l'effetto è stato zero.

Al loro effetto nullo potevasi però obbiettare, che era una piccola massa quella che scoppiava. Fu allora che io mi rivolsi al Ministero della Guerra, pregandolo di voler far studiare la formazione di una bomba di carta del peso di 5-10 chilogrammi e da lanciarsi a 1000 metri di altezza in mezzo alle nubi in parola. Il Ministero non credette di poter accogliere la mia proposta; ma esso imprestò alla Commissione un cannone liscio, per il quale il sig. Marazzi, distinto pirotecnico di Roma, costruì delle bombe di 8 chilogrammi di peso e che potevansi comodamente lanciare fino ad 800 metri ed anche al di là.

Nell'anno corrente 1906 fu iniziata una campagna estremamente attiva, per esaminare anche questi ultimi congegni. Si spararono 250 razzi Aulagne e 60 bombe Marazzi. Ma l'effetto è stato nullo.

Le nubi, anche grandinifere, non sono altro che nebbie che non si risentono neppure dello scoppio di una bomba del peso di 8 chilogrammi.

Siamo così arrivati alla conclusione che anche questi ultimi mezzi escogitati per combattere il flagello della grandine non hanno alcuna efficacia. E coll'animo sereno e con completa convinzione sono stato in grado di proporre al Ministero di voler chiudere il periodo delle esperienze.

Ma non voglio e non posso lasciar passare questa occasione, senza ringraziare pubblicamente il mio assistente dott. Pochettino, il quale coadiuvato dal dott. Pacini ha diretto le esperienze stesse con molta fermezza, con molta intelligenza e con molta efficacia. Le relazioni, molto particolareggiate, sono pubblicate per conto del Ministero di Agricoltura.

Colgo in pari tempo questa occasione per ringraziare caldamente il Ministero dei mezzi posti a mia disposizione.

Il risultato finale di questa campagna grandinifuga, che è durata 5 anni, è interamente negativo; sarebbe certamente stato più piacevole il poter mettere al servizio del paese un congegno efficace contro uno dei grandi nemici dell'Agricoltura italiana; ma anche negativo com'è, questo risultato offre almeno la consolazione, che si può avvertire come su quella via non c'è nulla da sperare, e che dagli effetti di quel flagello conviene premunirsi con mezzi affatto diversi.

Matematica. — *Ricerche sulla teoria delle funzioni automorfe.* Nota del dott. EUGENIO ELIA LEVI, presentata dal Socio L. BIANCHI.

Le serie che il Poincaré introdusse nelle sue celebri Memorie degli Acta Mathematica, sono forse il più potente mezzo [1] di dimostrazione dell'esistenza di funzioni automorfe di n variabili complesse $x_1 x_2 \dots x_n$: funzioni cioè che rimangono invarianti quando le x subiscono le trasformazioni g di un gruppo G propriamente discontinuo. Esse sono date dalla formola

$$(1) \qquad \sum \mathrm{R}(gx_i)\left[\frac{\mathrm{D}(gx_i)}{\mathrm{D}(x_i)}\right]^m$$

dove con gx_i indichiamo le variabili trasformate delle x per l'operazione g, con $\frac{\mathrm{D}(gx_i)}{\mathrm{D}(x_i)}$ il Jacobiano della trasformazione, con R una funzione delle x, e la sommatoria va estesa a tutte le operazioni di G. Però, perchè tale costruzione sia valida, occorre dimostrare che per una conveniente scelta di m ed R: 1° le serie (1) convergono; 2° non sono identicamente nulle ed anzi

(1) Anche nel caso di una sola variabile il metodo del Klein, che pure illumina così vivamente la teoria delle funzioni automorfe, non serve a dimostrare i teoremi di esistenza colla stessa generalità di quello del Poincaré: poichè non è ancora dimostrato che esso possa applicarsi ai gruppi il cui poligono fondamentale ha infiniti lati.

almeno due di esse non differiscono solo per un fattore costante. Tale dimostrazione fu fatta per molti casi particolari; mi propongo qui di dare un teorema generale per una classe di gruppi proiettivi che comprende tutte quelle già note.

1. Chiamate $x_i = \xi_i + i\eta_i$ le variabili indipendenti, indicherò le variabili trasformate per l'operazione g con $gx_i = x'_i = \xi_i^{(g)} + i\eta_i^{(g)}$. Indicherò con a_0 la quantità coniugata di a. Σ_{2n} sarà lo spazio lineare in cui sono coordinate cartesiane le ξ_i ed η_i: ove occorra mettere in evidenza che le ξ_i ed η_i sono la parte reale e il coefficiente dell'immaginario di x_i indicherò Σ_{2n} con $(\Sigma)_n$. Σ_{2n-h} è un qualunque spazio lineare subordinato a $2n - h$ dimensioni: quando h sia pari $= 2k$ e le equazioni che determinano il Σ_{2n-2k} si possano scrivere come k equazioni lineari nelle x_i indicherò il Σ_{2n-2k} con $(\Sigma)_{n-k}$. Intenderò che i punti all'infinito formino un $(\Sigma)_{n-1}$ che indico con $(\Sigma)_{n-1}^{\infty}$; ciò non deve stupire se si ricorda che nel caso di una sola variabile complessa si intende che uno solo sia il punto all'∞; e che con una trasformazione lineare sulle variabili complesse si può fare in modo che un qualunque $(\Sigma)_{n-1}$ vada all'infinito.

2. Premesso ciò, si supponga che in un punto x di un campo fondamentale di G e nei punti equivalenti ad esso rispetto a G, la funzione $R(x_i)$ sia sempre finita e che anzi sia sempre minore in valore assoluto di una costante M: sarà dimostrata la convergenza assoluta di (1) appena lo sia quella della serie

$$\Sigma\left[\frac{D(gx_i)}{D(x_i)}\right]^m. \tag{2}$$

Ed invero in tale ipotesi ogni termine di (1) è in modulo minore del corrispondente termine di (2) moltiplicato per M.

Ora è facile vedere che *appena sia soddisfatta la condizione:*

1°. *Si può descrivere una ipersfera* S *di raggio sufficientemente grande r tale che solo un numero finito di campi fondamentali abbiano punti fuori di* S;

la serie (2) *per* $m = 2$ *converge per ogni punto* X *interno ad un campo fondamentale, non equivalente ad un punto all'infinito rispetto a* G *e tale che*

2° *si può trovare un intorno* α *di* X *in cui il rapporto tra il massimo ed il minimo di* $\left|\frac{D(gx_i)}{D(x_i)}\right|$ *nei punti di* α *è minore di una costante* ϱ *qualunque sia* g.

Basterà invero ripetere la prima dimostrazione del Poincaré. Infatti siccome X non è equivalente ad un punto all'infinito, esso non è neppure punto limite di tali punti, poichè questi riempiono (per la condizione 1ª) un numero finito di varietà a $2n - 2$ dimensioni (trasformate di $(\Sigma)_{n-1}^{\infty}$ per le opera-

zioni che portano i campi aventi punti fuori di S nel campo fondamentale cui appartiene X). Si potrà quindi prendere un intorno α del punto X soddisfacente alla condizione 2ª e tutto interno al campo fondamentale e non contenente punti equivalenti a punti all'infinito; il volume di tale intorno sarà

$$v(\alpha)=\iint_{(\alpha)}\cdots\iint d\xi_1\dots d\xi_n\,d\eta_1\dots d\eta_n\,.$$

Si indichi con $g\alpha$ l'intorno trasformato di α per g: tutti gli intorni $g\alpha$ non contengono punti all' ∞ e siccome solo un numero finito di essi è fuori di S, si può trovare una sfera S' che li comprenda tutti: il volume dell'intorno $g\alpha$, sarà, se si indica con $\dfrac{D(\xi_i^{(g)}\eta_i^{(g)})}{D(\xi_i\,\eta_i)}$ il Jacobiano delle $\xi_i^{(g)}\eta_i^{(g)}$ rapporto alle $\xi_i\,\eta_i\;(i=1\dots n)$,

$$v(g\alpha)=\int\cdots\iint_{(g\alpha)}\cdots\int d\xi_1^{(g)}\cdots d\xi_n^{(g)}\,d\eta_1^{(g)}\cdots d\eta_n^{(g)}=$$

$$=\int\cdots\iint_{(\alpha)}\cdots\int\left|\frac{D(\xi_i^{(g)},\eta_i^{(g)})}{D(\xi_i,\eta_i)}\right|d\xi_1\dots d\xi_n\,d\eta_1\dots d\eta_n\,.$$

Considerando le ξ_i ed η_i come funzioni di x_i, $(x_i)_0$, si ha $\xi_i=\frac{1}{2}(x_i+(x_i)_0)$, $\eta_i=\frac{1}{2i}(x_i+(x_i)_0)$, $\xi_i^{(g)}=\frac{1}{2}(gx_i+(gx_i)_0)$, $\eta_i^{(g)}=\frac{1}{2i}(gx_i-(gx_i)_0)$, quindi

$$\left|\frac{D(\xi_i^{(g)},\eta_i^{(g)})}{D(\xi_i,\eta_i)}\right|=\left|\frac{D(\xi_i^{(g)},\eta_i^{(g)})}{D(gx_i,(gx_i)_0)}\right|\cdot\left|\frac{D(gx_i,(gx_i)_0)}{D(x_i,(x_i)_0)}\right|\cdot\left|\frac{D(x_i,(x_i)_0)}{D(\xi_i,\eta_i)}\right|\,.$$

Ma

$$\left|\frac{D(x_i,(x_i)_0)}{D(\xi_i,\eta_i)}\right|=\left|\frac{D(gx_i,(gx_i)_0)}{D(\xi_i^{(g)},\eta_i^{(g)})}\right|=\frac{1}{\left|\dfrac{D(\xi_i^{(g)},\eta_i^{(g)})}{D(gx_i,(gx_i)_0)}\right|}\,,$$

$$\left|\frac{D(gx_i,(gx_i)_0)}{D(x_i,(x_i)_0)}\right|=\left|\frac{D(gx_i)}{D(x_i)}\,\frac{D((gx_i)_0)}{D((x_i)_0)}\right|=\left|\frac{D(gx_i)}{D(x_i)}\right|^2$$

quindi

$$v(g\alpha)=\int\cdots\iint_{(\alpha)}\cdots\int\left|\frac{D(gx_i)}{D(x_i)}\right|^2 d\xi_1\dots d\xi_n\,d\eta_1\dots d\eta_n\,.$$

Si deduce che se n_g è il minimo di $\left|\dfrac{D(gx_i)}{D(x_i)}\right|$ in α si ha

$$v(g\alpha)>n_g^2\int\cdots\iint_{(\alpha)}\cdots\int d\xi_1\dots d\xi_n\,d\eta_1\dots d\eta_n=n_g^2\,v(\alpha)\,.$$

Ma la serie $\sum v(g\alpha)$ è convergente poichè, essendo l'intorno α interno al campo fondamentale, tutti gli intorni $g\alpha$ sono esterni l'uno all'altro ed interni ad S' onde $\sum v(g\alpha)<\text{vol S}'$; quindi ancora $\sum n_g^2$ è convergente. E poichè,

se N_g è il massimo di $\left|\frac{D(gx_i)}{D(x_i)}\right|$ in α, si ha $\frac{N_g}{n_g} < \varrho$, anche la serie $\sum N_g^2$ è convergente e quindi pure lo è $\sum \left|\frac{D(gx_i)}{D(x_i)}\right|^2$, c. v. d.

Si deduce che *per gli stessi punti* X *la serie converge per* $m \geq 2$. Infatti siccome $\sum \left[\frac{D(gx_i)}{D(x_i)}\right]^2$ converge, vi è solo un numero finito di termini di questa serie per cui $\left|\frac{D(gx_i)}{D(x_i)}\right| > 1$. Quindi la serie (2) ha, per $m > 2$, i termini tutti finiti e, fatta astrazione per un numero finito di termini, minori di quella per $m = 2$; quindi ancor essa converge.

3. Prima di procedere allo studio più particolareggiato dell' ipotesi che G sia lineare, dobbiamo fare qualche osservazione sulla portata delle ipotesi fatte nella precedente dimostrazione.

1°. Abbiamo supposto il punto X interno al campo fondamentale di G. È evidente che la nostra dimostrazione vale ogni volta che il punto X appartiene ad un numero finito di campi fondamentali, per modo che si possa asserire che l' intorno α od uno qualunque dei suoi trasformati ha punti comuni solo con un numero finito di questi intorni medesimi.

2°. La ipotesi 1ª è essenziale nel precedente ragionamento perchè si possa affermare che la serie $\sum v(g\alpha)$ è convergente. Ma essa non è senza efficacia relativamente all' ipotesi fatta nel numero precedente per quanto riguarda la funzione $R(x_i)$. $R(x_i)$ avrà infatti necessariamente una varietà singolare a $P_{2(n-1)}$ dimensioni, e perchè sia legittima l' ipotesi che $R(x_i)$ resti inferiore in modulo a una quantità finita M in X e nei punti equivalenti a X occorre che il punto X ed i suoi trasformati non abbiano come punto limite alcun punto di $P_{2(n-1)}$. La possibilità di scegliere $R(x_i)$ in questo modo è evidente quando la condizione 1ª sia soddisfatta: basterà che $R(x_i)$ sia razionale intera.

3°. Per quanto precede, la serie (1) converge assolutamente ed uniformemente in α, e quindi rappresenta una funzione delle variabili complesse $x_1 x_2 \dots x_n$ prolungabile in tutta la regione (connessa) di Σ_{2n} che è ricoperta dai campi equivalenti al campo fondamentale in cui si trova X. Invero non esiste in questa regione di Σ_{2n} una varietà a $2n-1$ dimensioni in cui (1) diverga: poichè i punti in cui la serie può divergere sono: 1° punti equivalenti a punti di $(\Sigma)_{n-1}^{\infty}$ o punti limiti di essi, 2° punti appartenenti ad infiniti campi fondamentali. Questi ultimi punti non sono che sul contorno di un campo fondamentale e non riempiranno nessuna varietà a $2n-1$ dimensioni che non sia contorno della regione di cui parliamo [1]; quanto ai

[1] Le proprietà qui ammesse pei campi fondamentali e per le reti di tali campi sono generalmente soddisfatte: non entriamo qui in una più minuta discussione su ciò:

primi si osservi che i punti equivalenti a punti di $(\Sigma)_{n-1}^{\infty}$ internamente ad ogni campo fondamentale formano una varietà a non più di $2n-2$ dimensioni; e quindi essi od i loro punti limiti possono riempire una varietà a $2n-1$ dimensioni, solo quando i punti di questa siano punti limiti di infiniti campi fondamentali e cioè appartengano al contorno della regione di cui parliamo.

4°. Alla condizione 1ª si può sostituire la seguente condizione: *Preso un punto* X, *si può descrivere un intorno di* X *tale che esso ed i suoi trasformati siano interni ad una sfera* S *variabile con* X. *I punti che non soddisfanno a questa condizione formano una varietà a* $2(n-1)$ *dimensioni al più, internamente ad ogni campo fondamentale.* In particolare stanno quindi su una varietà a $2(n-1)$ dimensioni i punti trasformati di punti di $(\Sigma)_{n-1}^{\infty}$.

4. Passiamo ora a studiare più da vicino i gruppi lineari. Mostreremo che *in questo caso la condizione 2ª è conseguenza della 1ª* (od anche della condizione più ampia enunciata in 4°, n. 3).

Cominciamo col supporre che non sia G un gruppo misto, e cioè che non sia tale che le sue variabili si possano dividere in k sistemi tali, che ogni operazione di G si componga di più trasformazioni ognuna operante su uno di questi k sistemi.

Un'operazione di G si scriverà allora

$$gx_i = \frac{\sum a_{ik}\, x_k + a_i}{\sum b_k\, x_k + b} \qquad (i = 1 \dots n)$$

il denominatore essendo lo stesso per tutti gli indici i. Il Jacobiano di tale trasformazione sarà allora [1]

$$\frac{D(gx_i)}{D(x_i)} = \frac{1}{(\sum b_k\, x_k + b)^n} . \qquad (4)$$

Cerchiamo il significato di tale Jacobiano. Si consideri il $(\Sigma)_{n-1}$ che ha per equazione $\sum b_k\, x_k + b = 0$; esso è per g portato in $(\Sigma)_{n-1}^{\infty}$. Posto $b_k = \beta_k + i\beta'_k$, $b' = \beta + i\beta'$ le sue equazioni reali sono

$$\sum \beta_k \xi_k - \sum \beta'_k \eta_k + \beta = 0$$
$$\sum \beta'_k \xi_k + \sum \beta_k \eta_k + \beta' = 0 .$$

Ciascuna di queste equazioni rappresenta un Σ_{2n-1} e questi due Σ_{2n-1} si

come non discutiamo sotto quali condizioni si può parlare di campi fondamentali pel gruppo. Cfr. del resto su ciò Fubini, Annali di Mat. serie 3ª, vol. 12.

[1] Cfr. Fubini, *Sulle funzioni automorfe ed iperfuchsiane di più variabili indipendenti,* Annali di Matematica, vol. 10, ser. III. Una più semplice dimostrazione di ciò sarà data in un trattato del Fubini sulle funzioni automorfe, di prossima pubblicazione.

intersecano ortogonalmente nel nostro $(\Sigma)_{n-1}$. Quindi la distanza d di un punto qualunque $x_i = \xi_i + i\eta_i \ (i = 1 \dots n)$ dal $(\Sigma)_{n-1}$ è data da

$$d^2 = \frac{(\sum \beta_k \xi_k - \sum \beta'_k \eta_k + \beta)^2}{\sum(\beta_k^2 + \beta_k'^2)} + \frac{(\sum \beta'_k \xi_k + \sum \beta_k \eta_k + \beta')^2}{\sum(\beta_k^2 + \beta_k'^2)} = \frac{|\sum b_k x_k + b|^2}{\sum(\beta_k^2 + \beta_k'^2)}.$$

Quindi si deduce

$$(5) \qquad \frac{1}{|\sum b_k x_k + b|} = \frac{\sqrt{\sum(\beta_k^2 + \beta_k'^2)}}{d}.$$

Ciò posto, si consideri un punto X non equivalente ad un punto del $(\Sigma)_{n-1}^\infty$. Per la condizione enunciata in 4° n. 3 (e quindi in particolare se è soddisfatta la condizione 2ª) i punti che non soddisfanno a questa restrizione riempiono al più una varietà a $2(n-1)$ dimensioni. Si potrà quindi descrivere una ipersfera di centro X e raggio l tanto piccola che non contenga che punti soddisfacenti alle condizioni stesse che X; si prenda come intorno α di X l'ipersfera di centro X e raggio $\frac{l}{2}$. Comunque si fissi una trasformazione g di G, la minima distanza $\bar{d}$ di un punto di α dal $(\Sigma)_{n-1}$ trasformato di $(\Sigma)_{n-1}^\infty$ sarà $\bar{d} \geq \frac{l}{2}$. La massima distanza di un punto di α da uno degli stessi $(\Sigma)_{n-1}$ sarà $D \leq \bar{d} + l$; quindi il rapporto della massima alla minima distanza dei punti di α da uno dei $(\Sigma)_{n-1}$ equivalenti a $(\Sigma)_{n-1}^\infty$ per una qualunque operazione g di G è < 3; e per (5) e (4) il rapporto del massimo al minimo valore del modulo di $\frac{D(gx_i)}{D(x_i)}$ nei punti di α è $< 3^n$. Quindi risulta quanto erasi enunciato.

Qualora il gruppo G sia un gruppo misto, le cose dette valgono ancora con poche modificazioni.

Siano in tal caso $x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, \dots, x_{n_1}^{(1)}, x_1^{(2)}, x_2^{(2)}, \dots, x_{n_2}^{(2)}, \dots, x_1^{(k)}, x_2^{(k)}, \dots, x_{n_k}^{(k)} \ (n_1 + n_2 + \dots + n_k = n)$ i k sistemi di variabili, e sia la trasformazione g di G data dalle formule

$$gx_i^{(1)} = \frac{\sum a_{ij}^{(1)} x_j^{(1)} + a_j^{(1)}}{\sum b_j^{(1)} x_j^{(1)} + b^{(1)}} \ (i = 1 \dots n_1), \quad gx_i^{(2)} = \frac{\sum a_{ij}^{(2)} x_j^{(2)} + a_j^{(2)}}{\sum b_j^{(2)} x_j^{(2)} + b^{(2)}} \ (i = 1 \dots n_2); \dots;$$

$$gx_i^{(k)} = \frac{\sum a_{ij}^{(k)} x_j^{(k)} + a_j^{(k)}}{\sum b_j^{(k)} x_j^{(k)} + b^{(k)}} \ (i = 1 \dots n_k)$$

e da questa trasformazione saranno portati all'infinito i k $(\Sigma)_{n-1}$ dati dalle equazioni:

$$\sum_1^{n_1}{}_j b_j^{(1)} x_j^{(1)} + b^{(1)} = 0, \quad \sum_1^{n_2}{}_j b_j^{(2)} x_j^{(2)} + b^{(2)} = 0, \dots, \sum_1^{n_k}{}_j b_j^{(k)} x_j^{(k)} + b^{(k)} = 0$$

(onde in tal caso converrebbe meglio considerare i punti all'infinito di $(\Sigma)_n$ come formanti k $(\Sigma)_{n-1}$). Alla (4) si sostituirà la formula

$$\frac{D(gx_i)}{D(x_i)} = \prod_1^k {}_f \frac{1}{[\sum b_j^{(f)} x_j^{(f)} + b^{(f)}]^{n_f}}.$$

E su tale espressione, in base alla formula (5), si potranno ripetere ragionamenti del tutto analoghi a quelli precedenti, e conchiudere che la nostra affermazione è vera ancora per tali classi di gruppi.

Avremo quindi:

Se un gruppo di operazioni lineari è propriamente discontinuo e se per una determinata rete di campi fondamentali è possibile descrivere un'ipersfera tale che solo un numero finito di campi fondamentali abbia punti fuori di essa;

o, più generalmente,

se per ogni punto della regione ricoperta dalla rete, il quale non appartenga ad una certa varietà a $2n-2$ dimensioni, si può trovare un intorno α tale che esso e tutti i suoi trasformati stiano entro una ipersfera conveniente (dipendente dal punto),

le serie (1) *del Poincaré sono convergenti e rappresentano* (ove si ammetta che non sono identicamente nulle) *funzioni delle variabili complesse $x_1 x_2 \ldots x_n$ esistenti nella regione ricoperta dai campi della rete medesima. Ed il rapporto di due di queste funzioni* (ove si ammetta che esse non sono solo differenti per un fattore costante) *rappresenta una funzione automorfa pel gruppo* G. *Pel gruppo* G *e per tutti i gruppi simili ad esso è quindi dimostrato il teorema di esistenza.*

5. È chiaro che le classi di gruppi per cui è nota la convergenza delle serie (1) rientrano nelle classi ora studiate. Essi sono invero:

1°. *Gruppi fuchsiani e kleiniani.* Sarà $n=1$. Il $(\Sigma)_{n-1}^{\infty}$ si riduce ad un punto: e la nostra condizione si riduce all'altra che questo punto sia un punto di propria discontinuità pel gruppo. A ciò ci possiamo sempre ridurre con una trasformazione lineare ([1]).

2°. *Gruppi iperfuchsiani.* Si possono sempre ridurre a trasformare in sè l'interno di una ipersfera $\sum x x_0 = 1$: quindi il $(\Sigma)_{n-1}^{\infty}$ è esterno a tutti i campi fondamentali relativi a punti interni all'ipersfera ([2]).

3°. *Gruppi fuchsiani e iperfuchsiani misti.* Si può fare in modo che il gruppo su ogni sistema di variabili trasformi in sè una ipersfera nello spazio subordinato in cui esse sono coordinate. Anche in tal caso

([1]) Poincaré, Acta Mathematica, vol. 1 e 3.

([2]) Picard, Acta Mathematica, vol. 1 e 4; Fubini, *Sulla teoria delle forme quadratiche Hermitiane ecc.* ed *Applicazioni analitiche dei gruppi ecc.* Atti dell'Accademia Gioenia, serie 4ª, vol. XVII e *Sulle funzioni automorfe ed iperfuchsiane di più variabili indipendenti,* Annali di Matematica, tomo 10, serie 3ª.

quindi $(\Sigma)_{n-1}^{\infty}$ è esterno a tutti i campi fondamentali relativi a punti interni alla regione che ha tali ipersfere come proiezioni sugli spazî subordinati. Questi gruppi contengono i gruppi *iperabeliani* del Picard [1].

Ma altri gruppi rientrano in tale classe. Ci limiteremo ad un esempio: sia $V(x x_0) = 0$ una equazione Hermitiana [2] nelle variabili x e nelle variabili coniugate x_0, che rappresenti in Σ_{2n} una varietà algebrica a $2n - 1$ dimensioni che divida il Σ_{2n} in due regioni una finita e l'altra infinita; e sia G un gruppo propriamente discontinuo [3] di trasformazioni lineari delle variabili che trasformi in sè la $V(x, x_0) = 0$: si potrà in tal caso evidentemente applicare o a G o al suo sottogruppo di indice 2 che trasforma in sè ciascuna delle due regioni, il teorema precedente e risulterà che per esso esistono funzioni automorfe.

6. Ci resta a dimostrare che le serie (1) non sono identicamente nulle. Infatti, preso un punto X in cui la serie (1) converga assolutamente, sarà finito il numero delle operazioni g per cui il Jacobiano $\frac{D(gx_i)}{D(x_i)}$ è maggiore in valore assoluto di quello delle residue operazioni: sia esso k e siano $g_1 g_2 \dots g_k$ le sostituzioni corrispondenti: sia D il valore comune di $\left|\frac{D(g_j x_i)}{D(x_i)}\right|$ in X $(j = 1, 2, \dots k)$. Si avrà per $g \neq g_1, g_2, \dots, g_k$ $\left|\frac{D(gx_i)}{D(x_i)}\right| \leqq hD$ essendo $h < 1$.

Si supponga ora di considerare la serie

$$\Sigma R(x_i) \left[\frac{D(g\,x_i)}{D(x_i)}\right]^m \tag{6}$$

dove $R(x_i)$ soddisfaccia alla condizione che il minimo dei valori in X di

$$\left|\sum_{j=1\cdots k} \pm |R(g_j x_i)|\right|$$

per tutti i sistemi di segni possibili sia un numero $H \neq 0$: e supponiamo che questa serie sia identicamente nulla. Potremo scrivere allora

$$\sum_{j=1\cdots k} R(g_j\, x_i) \left[\frac{D(g_j x_i)}{D(x_i)}\right]^m = - \sum_{g \neq g_1 \cdots g_k} R(g\, x_i) \left[\frac{D(g\, x_i)}{D(x_i)}\right]^m ;$$

[1] Picard, *Sur les fonctions hyperabéliennes* Journal de Liouville, ser. IV, vol. I, 1885, Blumenthal, *Ueber Modulfunctionen von mehreren Veränderlichen,* Mathematische Annalen, vol. 56 e 58 e Fubini, loc. cit. e una Memoria di prossima pubblicazione negli Annali di Matematica.

[2] Voglio con ciò indicare che, scritta nelle variabili ξ ed η, l'equazione $V(x x_0) = 0$ sia a coefficienti reali. Delle equazioni che soddisfacciano alle condizioni del testo esistono evidentemente per es.: $(x_1 x_{10})^2 + (x_1 x_{10})(x_2 x_{20}) + (x_2 x_{20}) - 1 = 0$.

[3] Circa la discontinuità propria di questi gruppi vedi Fubini, *Sulla teoria dei gruppi discontinui,* Annali di Matematica, serie 3ª, vol. 11.

e poichè si vide che la serie (6) converge assolutamente, osservando che è

$$\left| \sum_{j=1\cdots k} \mathrm{R}(g_j x_i) \left[\frac{\mathrm{D}(g_j x_i)}{\mathrm{D}(x_i)} \right]^m \right| \geq \mathrm{H}\,\mathrm{D}^m ,$$

si avrà

$$\mathrm{H}\mathrm{D}^m = k \sum_{g \neq g_1 \cdots g_k} |\mathrm{R}(g\, x_i)| \left| \frac{\mathrm{D}(g\, x_i)}{\mathrm{D}(x_i)} \right|^m$$

dove, poichè $\mathrm{H} \neq 0$, k è un numero $(<1) \neq 0$. Segue di qui:

$$\sum_{g \neq g_1 \cdots g_k} |\mathrm{R}(g\, x_i)| \left| \frac{\mathrm{D}(g\, x_i)}{\mathrm{D}(x_i)} \right|^{m_1} < h^{m_1 - m}\, \mathrm{D}^{m_1 - m} \sum_{g \neq g_1 \cdots g_k} |\mathrm{R}(g\, x_i)| \left| \frac{\mathrm{D}(g\, x_i)}{\mathrm{D}(x_i)} \right|^m =$$

$$= \frac{h^{m_1 - m}}{k} \mathrm{D}^{m_1} \mathrm{H} .$$

Ossia, se si suppone m_1 tanto grande che sia $h^{m_1 - m} < k$, il che è possibile perchè $h < 1$ e $k \neq 0$,

$$\left| \sum_{j=1\cdots k} \mathrm{R}(g_j x_i) \left[\frac{\mathrm{D}(g_j x_i)}{\mathrm{D}(x_i)} \right]^{m_1} \right| > \mathrm{H}\mathrm{D}^{m_1} > \sum_{g \neq g_1 \cdots g_k} |\mathrm{R}(g\, x_i)| \left| \frac{\mathrm{D}(g\, x_i)}{\mathrm{D}(x_i)} \right|^{m_1} \geq$$

$$\geq \left| \sum_{g \neq g_1 \cdots g_k} \mathrm{R}(g\, x_i) \left[\frac{\mathrm{D}(g\, x_i)}{\mathrm{D}(x_i)} \right]^{m_1} \right| .$$

Quindi la serie $\sum \mathrm{R}(g\, x_i) \left[\frac{\mathrm{D}(g\, x_i)}{\mathrm{D}(x_i)} \right]^{m_1}$ non può essere nulla in X e quindi rappresenta realmente una funzione di $x_1\, x_2 \ldots x_n$.

7. Ci resterebbe a mostrare che i rapporti delle serie (1) non sono sempre costanti. È facile vedere che la dimostrazione che diede il Picard nella Memoria già citata degli Acta si estende con poche modificazioni, analoghe a quelle del numero precedente, al caso presente. Anzi tale metodo serve a dimostrarci di più che *si possono trovare n funzioni indipendenti automorfe rispetto a* G.

Matematica. — *Una proprietà delle forme algebriche prive di punti multipli.* Nota di Francesco Severi, presentata dal Socio G. Veronese.

Sia

$$f(x_0\, x_1 \dots x_r) = 0 \tag{1}$$

una forma algebrica d'ordine l nelle variabili $x_0 \dots x_r$, cioè un polinomio omogeneo di grado l nelle x. Il *discriminante* della f è il risultante della eliminazione delle x tra le equazioni

$$\frac{\partial f}{\partial x_0} = 0\,, \frac{\partial f}{\partial x_1} = 0\,, \dots, \frac{\partial f}{\partial x_r} = 0\,. \tag{2}$$

L'annullarsi del discriminante esprime dunque la condizione necessaria e sufficiente affinchè le equazioni (2) abbiano soluzioni comuni (appartenenti in virtù dell'identità di Eulero anche alla (1)).

Si supponga che le equazioni

$$\begin{cases} f(x_0\, x_1 \dots x_r) = 0 \\ \varphi_i\,(x_0\, x_1 \dots x_r) = 0 \quad (i = 1\,, 2\,, \dots, s)\,, \end{cases} \tag{3}$$

ove anche le φ sono forme nelle x, ammettano ∞^{r-2} soluzioni, riguardandosi come coincidenti due soluzioni del tipo $(x_0\, x_1 \dots x_r)$, $(\varrho x_0\,, \varrho x_1\,, \dots, \varrho x_r)$.

In generale non è possibile sostituire al sistema di equazioni (3) un sistema equivalente di due sole equazioni, come a priori lo potrebbe far supporre il fatto che *due* è il minimo numero di equazioni aventi in comune ∞^{r-2} soluzioni. Tale impossibilità generica è ben nota.

In questo lavoro io dimostrerò che *quando una* (*almeno*) *delle forme* f, φ_i *ha il discriminante non nullo, il sistema* (3) *è equivalente ad un sistema di 2 sole equazioni. Per la validità del teorema occorre però che le equazioni contengano più di 4 variabili.*

Per evitare di dilungarmi soverchiamente, nell'enunciato che precede ho un po' allargato il significato di equivalenza tra due sistemi di equazioni omogenee (ad $r+1$ variabili) con ∞^{r-2} soluzioni. Due sistemi siffatti li ho cioè riguardati come « equivalenti » quando posseggono ∞^{r-2} soluzioni comuni. Con ciò non si viene ad escludere l'esistenza di ∞^{r-3} soluzioni (al più) appartenenti ad un sistema e non all'altro.

L'enunciato però si semplifica e si determina di più col linguaggio geometrico. Assumendo $x_0\, x_1 \dots x_r$ come coordinate omogenee di un punto in uno spazio S_r, la (1) rappresenta un'ipersuperficie o forma (quale luogo di

punti). Le equazioni a discriminante non nullo rappresentano forme prive di punti multipli. — Il sistema (2) sia soddisfatto dai punti di una varietà algebrica ad $r-2$ dimensioni (appartenente alla forma $f=0$).

Allora il teorema ch'io intendo dimostrare si enuncia così:

Sopra una forma algebrica V, *priva di punti multipli, dello spazio* S_r, *ogni varietà algebrica ad* $r-2$ *dimensioni, è la completa intersezione di* V *con un'altra forma.*

Di questa singolare proprietà delle forme algebriche erano già noti due casi speciali; e cioè il caso delle quadriche di S_r, studiato dal Klein, ed il caso della varietà cubica dello spazio S_4 studiato dal Fano [1]. Ma questi casi non lasciavano affatto supporre che si trattasse di una proprietà comune a tutte le forme prive di punti multipli, perchè le conclusioni ad essi relative derivavano da speciali proprietà delle varietà considerate, e d'altra parte un'ovvia osservazione mostrava come il teorema non fosse vero per le superficie dello spazio ordinario.

Però il Noether nella sua Memoria premiata col premio Steiner, aveva dimostrato che « le curve appartenenti ad una superficie generale d'ordine n son tutte intersezioni complete »; o, più precisamente, che le superficie d'ordine n sulle quali esistono altre curve, oltre alle intersezioni complete, formano nello spazio una varietà meno ampia di quella costituita da tutte le superficie d'ordine n [2].

Il teorema contenuto in questa Nota può dunque riguardarsi anche come un'estensione del teorema di Noether; soltanto, per $r>3$, il teorema è ancor più espressivo.

1. Cominciamo dal caso $r=4$. Sopra la forma V, d'ordine l, e priva di punti multipli nello spazio S_4, consideriamo una superficie F, irriducibile e priva anch'essa di punti multipli. Diciamo n l'ordine di F, a il rango della sua sezione iperpiana (n. delle tangenti di questa sezione appoggiate ad una retta del suo spazio), j il numero dei piani tangenti ad F e passanti per un punto dello S_4 (n. dei *pinch-points* della proiezione di F sullo S_3).

Essendo la F priva dei punti multipli, e quindi in particolare di punti doppi improprî, tra i caratteri n, a, j avremo la relazione

$$(4) \qquad n(n-1)=a+j \text{ [3]}.$$

[1] Klein, *Ueber einen liniengeometrische Satz* (Math. Annalen, t. 22); Fano, *Sulle superficie algebriche contenute in una varietà cubica dello spazio a quattro dimensioni* (Atti della R. Acc. delle scienze di Torino, t. 39, 1904).

[2] *Zur Grundlegung der Theorie der algebraischen Raumkurven* (Abhandlungen der Berliner Akad., 1882) §§ 11, 12.

[3] Ved. il n. 2 della mia Nota, *Intorno ai punti doppi impropri di una superficie generale dello spazio a quattro dimensioni*, ecc. (Rend. del Circolo Mat. di Palermo,

Ma tra questi caratteri havvi un'altra relazione. Invero, nella mia Memoria *Sulle intersezioni delle varietà* (citata a pie' di pagina) ho dimostrato che una forma dello S_4, obbligata a passare per una superficie, viene di conseguenza ad avere come punti doppi gli eventuali punti doppi improprî della superficie, e generalmente altri punti doppi in punti semplici di questa. Ho anche assegnato il numero di questi punti doppi. Nel caso attuale si ottiene appunto la relazione

$$(5) \qquad nl(l-2)-n^2-al+2(n+a+j)=0,$$

esprimente che la forma V non ha punti doppi in punti (semplici) di F [1]. Eliminando $a+j$ tra le (4) (5), si ha

$$(6) \qquad nl(l-2)+n^2=al.$$

Pongasi $n=ml-\nu$ $(m \geq 1, 0 \leq \nu < l)$. Allora la (6) diviene:

$$(7) \qquad ml^2(l-2)-\nu l(l-2)+m^2l^2+\nu^2-2ml\nu=al.$$

Poichè la sezione spaziale di F è una curva tracciata sopra una superficie d'ordine l priva di punti multipli (la sezione spaziale di V), un bel teorema di Valentiner e Noether ci dice che il genere p di questa curva soddisfa alla disuguaglianza

$$p \leq \tfrac{1}{2}(\nu-1)(\nu-2)+\tfrac{1}{2}(ml-2\nu)(m+l-4) \text{ [2]}.$$

Se ne deduce una disuguaglianza cui soddisfa il rango a $(=2n+2p-2)$, e questa disuguaglianza, confrontata colla (7), dopo facili riduzioni porge:

$$(8) \qquad \nu(l-\nu)(l-1) \leq 0.$$

Essendo $l>\nu$, se fosse $\nu>0$, cioè $\nu \geq 1$, oltre ai fattori $\nu, l-\nu$, risulterebbe positivo anche il fattore $l-1$, e quindi la (8) non resterebbe soddisfatta. Conviene pertanto concludere che $\nu=0$, ossia che $n=ml$.

Dalla (6) ricavasi allora

$a=ml(m+l-2)$, e quindi: (9) $p=\frac{1}{2}ml(m+l-4)+1$.

Nella citata Memoria di Noether si trova dimostrato, come caso particolare del teorema sulle curve di massimo genere appartenenti ad una superficie di dato ordine, che « una curva d'ordine ml e genere p dato dalla « (9), la quale sia tracciata sopra una superficie d'ordine l, priva di punti

t. 15, 1901). Ved. pure il n. 3 della mia Memoria, *Sulle intersezioni delle varietà algebriche*, ecc. (Memorie della R. Acc. di Torino, (2), t. 52, 1902), ove trovansi considerati i punti multipli improprî di una varietà qualunque.

[1] La (5) deriva dalla formola generale data alla fine del n. 7 della Memoria *Sulle intersezioni delle varietà*. Ved. anche la fine del n° 21, ove trovasi la formola particolare che serve al nostro caso.

[2] *Zur Grundlegung der Th. d. alg. Raumk.*

« multipli, è intersezione completa di questa superficie con un'altra d'or-
« dine m ».

Dunque *la sezione iperpiana della nostra superficie* F *è intersezione completa della sezione iperpiana di* V *con una superficie d'ordine* m.

2. Dalla proprietà dimostrata trarremo che F è essa stessa intersezione completa di V con una forma d'ordine m, mediante considerazioni di geometria sopra una superficie e sopra una varietà.

Si osservi in primo luogo che curve C', aggiunte alla sezione iperpiana generica C della F, son segnate su F dalle forme d'ordine $l+m-4$ dello S_4. Invero, sulla C, priva di punti multipli e intersezione completa di due superficie di ordini l, m, la serie canonica completa è segata dalle superficie d'ordine $l+m-4$ (Noether). Sicchè sulla F le forme di ordine $l+m-5$ dello S_4 segano un sistema lineare di curve canoniche $C'-C$ (che a priori non possiamo dir completo).

Entro alla V dicasi ora $|F'|$ il sistema lineare aggiunto ad $|F|$, cioè il sistema somma di $|F|$ e del sistema canonico $|L|$ di V, che è ivi segato da tutte le forme d'ordine $l-5$ (Noether). S'indichi inoltre con $|G|$ il sistema delle sezioni iperpiane di V, sicchè $|(l+m-5)G|$ indicherà il sistema staccato su V dalle forme d'ordine $l+m-5$.

Poichè le superficie F', $(l+m-5)G$ staccano su F curve (canoniche) equivalenti, saranno pure equivalenti i gruppi segnati da quelle superficie sopra una sezione iperpiana di F, cioè sopra una C. Ora, fissata una generica superficie G — sezione iperpiana di V — l'intersezione C di F e G, per la conclusione del n. prec., individua su G il sistema lineare completo ivi segato dalle superficie d'ordine m; dunque le superficie F', $(l+m-5)G$ si trovano nella condizione di staccare gruppi equivalenti sopra una curva irriducibile C di G, variabile in un sistema continuo di grado >0. Tanto basta per concludere che le F', $(l+m-5)G$ segnano curve equivalenti sopra G (¹), cioè sulla sezione iperpiana generica di V. Ne deriva che

$$F' \equiv (l+m-5)\,G \text{ (²)}.$$

Essendo inoltre

$$F' \equiv F + L \equiv F + (l-5)\,G,$$

verrà:

$$F + (l-5)\,G \equiv (l+m-5)G, \quad \text{cioè: } F \equiv mG.$$

In parole: La superficie F appartiene al sistema lineare completo individuato da una superficie mG. E siccome le forme d'ordine m segnano su

(¹) Ved. il teor. I della mia Nota, *Osservazioni varie di geometria sopra una superficie e sopra una varietà* (Atti del R. Istituto Veneto, t. 65, 1906).

(²) Ibidem, teor. IV.

V un sistema lineare *completo* [1], si conclude che F è intersezione completa di V con una forma d'ordine m, c. d. d.

3. Con ciò il teorema resta stabilito per ogni superficie di V, la quale sia priva di punti multipli. Passeremo ora ad estenderlo a una superficie (irriducibile) dotata di singolarità qualunque (necessariamente proprie).

Supporremo dunque in quel che segue che F designi una superficie d'ordine n con singolarità arbitrarie. Dico anzitutto che « le forme d'ordine n passanti per F segnano altrove su V un sistema lineare $|\Phi|$ privo di punti base ».

Per brevità designeremo con Γ_X il cono che proietta F da un punto X dello S_4 (anche situato su F). È chiaro allora, in primo luogo, che un punto P, esterno ad F, non può esser base per $|\Phi|$, perchè il cono Γ_Q relativo ad un punto Q, esterno a Γ_P, non passa per P, e quindi esso segna su V una Φ non passante per P.

Sia ora P un punto s-plo di F($s \geq 1$). Il cono d'ordine s tangente ad F in P starà tutto nello S_3, π, tangente a V in P. Ciò premesso consideriamo il cono Γ_Q relativo ad un punto Q esterno a π, ed osserviamo che la retta QP è luogo di punti s-pli per Γ_Q, ma che questo cono non tocca lungo QP lo spazio π. Ne deriva che l'intersezione $F + \Phi$ di Γ_Q colla V ha in P un punto di molteplicità s e *non maggiore*, e quindi che Φ non passa per P. È dunque vero che $|\Phi|$ non ha punti base nè su F nè fuori di F.

Da ciò segue:

a) Che una Φ generica è priva di punti multipli. Infatti su V la superficie generica d'un sistema lineare non può avere punti multipli fuori dei punti base, e d'altronde $|\Phi|$ è privo di punti base [2].

b) Che una Φ generica è irriducibile. Infatti se una Φ generica fosse spezzata, le due parti, essendo immerse nello S_4, avrebbero necessariamente dei punti comuni, che riuscirebbero multipli per Φ, contrariamente all'affermazione *a*).

Ma allora alla superficie Φ d'ordine $n(l-1)$ possiamo riferire la conclusione del n. 2. Dovrà quindi essere $n(l-1)$ multiplo di l, cioè $n = ml$, e

$$\Phi \equiv m(l-1)\,G.$$

E poichè $F + \Phi \equiv ml\,G$, risulta ancora $F \equiv m\,G$. Donde si trae che F è intersezione completa di V con una forma d'ordine m, sempre per la ragione che le forme di un dato ordine segnano su V un sistema completo.

Il teorema è così dimostrato per $r = 4$.

[1] Ved. p. e. la mia Nota, *Su alcune questioni di postulazione* (Rend. del Circolo Mat. di Palermo, t. 17, 1903).

[2] Cfr. il n. 1 della mia Nota, *Su alcune proprietà dei moduli di forme algebriche* (Atti della R. Acc. di Torino, t. 61, 1905).

4. *L'estensione ad r qualunque si ottiene immediatamente* per induzione, seguendo passo passo la dimostrazione esposta nei nn. 2, 3.

Suppongasi infatti di avere nello S_r una forma V d'ordine l priva di punti multipli, ed ivi una varietà F ad $r-2$ dimensioni, priva di punti multipli e d'ordine n. Ammesso il teorema per le forme dello S_{r-1}, si ha in primo luogo che la sezione iperpiana di F è completa intersezione della sezione iperpiana di V con una forma d'ordine $m=\frac{n}{l}$. Colle considerazioni dei sistemi aggiunti e canonici, si giunge, come al n. 2, alla conclusione che $F \equiv mG$, G essendo una sezione iperpiana di V; e da ciò segue, al solito, che F è intersezione completa.

Si dimostra poi il teorema anche per varietà F dotate di singolarità qualunque, estendendo il ragionamento del n. 3.

Meccanica. — *Sulle equazioni dell'Elasticità.* Nota di E. ALMANSI, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

Meccanica. — *Sopra una classe particolare di deformazioni a spostamenti polidromi dei solidi cilindrici.* Nota di E. ALMANSI, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

Fisica matematica. — *Nuove osservazioni sul problema dell'induzione magnetica.* Nota del dott. LUCIANO ORLANDO, presentata dal Corrispondente T. LEVI-CIVITA.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Storia della Scienza. — *Sulle origini della Statica.* Lettera al Presidente del prof. P. DUHEM.

Il y a un an, l'Académie Royale des Lincei voulait bien accueillir favorablement l'hommage du premier volume de mon ouvrage sur *les origines de la Statique*: je viens aujourd'hui lui demander de recevoir avec la même bienveillance le tome second du même ouvrage.

Le premier volume me semblait de nature à intéresser l'Académie par les renseignements qu'il contenait sur l'œuvre de Léonard de Vinci, dont elle édite si magnifiquement le *Codice Atlantico*; le second volume pourra, je l'espère, l'intéresser également; non seulement, en effet, il grandit encore le rôle que Léonard a joué dans la création de la Statique moderne, mais encore il s'efforce de retrouver tous les germes d'une découverte faite par un personnage, objet tout particulier des préoccupation de l'Académie: je veux parler d'Evangelista Torricelli.

La plus grande partie du volume, en effet, est consacrée à retracer l'histoire de ce principe dont Lagrange attribue l'invention à Torricelli: *Un système pesant est en équilibre lorsque tout dérangement virtuel de se système obligerait le centre de gravité à s'élever.*

Pour retrouver la première source de ce principe, il faut remonter jusqu'à la théorie de la pesanteur soutenue par Aristote: Tout grave tend vers son lieu naturel, qui est le centre du monde; mais la totalité de ce grave ne pourrait se loger au centre du monde, qui n'est qu'un point; le grave demeurera donc en équilibre lorsq'un certain point milieu (*τὸ μέσον*), qu'Aristote ne précise pas autrement, se trouvera au centre du monde. Simplicius, commentant ce passage du **Περὶ Οὐρανοῦ**, mentionne, à ce sujet, « les recerches sur les **κεντροβαρικὰ** d'Archimède et de plusieurs autres ».

La question n'acquiert aucune précision nouvelle dans les écrits des commentateurs arabes, d'Albert le Grand et de saint Thomas d'Aquin. Mais au milieu du XIV^e^ siècle, un maître de l'Université de Paris, Albert de Helmstaedt, dit Albert de Saxe, transforme ces indications en une doctrine formelle: En chaque corps grave, il existe un point, qui en est le centre de gravité, et qui tend à se placer au centre du monde; ou mieux, un grave détaché de la terre et le reste de la terre se meuvent jusqu'à ce que le centre de gravité de l'ensemble se trouve au centre du monde.

Cette doctrine, développée par Albert de Saxe en ses *Subtilissimæ quæstiones* sur la Physique et sur le *De cœlo* d'Aristote, domine toutes les discussions relatives à la pesanteur qui se produisent au Moyen-Age et à l'époque de la Renaissance. La révolution Copernicaine y apporta une modification;

les partisans de Copernic admirent que tout fragment d'un astre possède une gravité particulière et qu'il tend à mettre son centre particulier de gravité en un point spécial à cet astre; c'est sous cette forme nouvelle que la théorie d'Albert de Saxe était encore admise par Galilée. La modification apportée à cette doctrine par Copernic était fort importante pour la Mécanique céleste; elle ne tirait guère à conséquence pour la Statique.

La terre est en repos lorsque son centre de gravité se trouve au centre du monde; cette proposition doit elle s'entendre de l'aggrégat de la terre et de l'eau, ou seulement de la terre ferme? Après quelque hésitation, Albert de Saxe s'était déclaré en faveur de la seconde opinion, mais sans mettre fin au débat qui dura jusqu'au début du XVII[e] siècle. La théorie de la pesanteur donnée par Albert de Saxe se trouve, par la, très intimement liée aux discussions sur la figure de la terre et des mers qui se produisirent entre les années 1360 et 1600; nous avons été amenés de la sorte à retracer l'histoire de ces discussions.

Les écrits d'Albert de Saxe ont été très profondément étudiés par Léonard de Vinci; la théorie de la pesanteur du maître de l'Université de Paris a suggéré au grand artiste le théorème du *polygone de sustentation* dont il fait un fréquent usage au traité de la peinture.

Les recherches de Léonard sur les propriétés statiques du centre de gravité ont été certainement plagiées au XVI[e] siècle; en particulier, les *théorèmes* insérés en 1604 par le P. J. B. Villalpand dans son commentaire sur la vision d'Ezéchiel doivent être regardés comme une sorte de paraphrase d'un traité du Vinci; il en est de même de nombreux passages des *Exercitationes* sur les Questions mécaniques d'Aristote, de Bernardino Baldi; c'est par ces écrits que le théorème sur le polygône de sustentation est venu à la connaissance des mécaniciens.

C'est dans la seconde édition, publiée en 1554, de ses XXI livres *sur la subtilité* que Jérôme Cardan, voulant rendre compte de l'équilibre d'un seau suspendu d'une manière étrange, suppose pour un instant que ce seau tombe et ajoute: « Igitur centrum gravitatis elongatum est a centro terræ sponte, igitur motu naturali grave ascendit, quod esse non potest. Non igitur situla descendit.... ». Nous trouvons là le premier germe du principe qui sera invoqué par Torricelli.

Chose curieuse: Le cas d'équilibre que Cardan prétend expliquer par ce raisonnement est absurde; mais nous y reconnaissons sans peine la déformation d'un cas d'équilibre paradoxal imaginé par Léonard de Vinci. L'équilibre absurde décrit par Cardan est reproduit par Mersenne en sa *Synopsis mathematica*, publiée en 1626; il y est précédé d'un autre cas d'équilibre, sensé celui-là; or dans les manuscrits de Léonard de Vinci, ce second cas d'équilibre se trouve également décrit, immédiatement avant celui dont Cardan et Mersenne ont reproduit la déformation. On est ainsi amené à penser

que Cardan et Mersenne ont eu en mains un écrit copié, et mal copié, sur un traité de Léonard. C'est donc à celui-ci qu'il faudrait attribuer la première invention du principe auquel Torricelli donnera sa forme définitive.

Ce principe, Galilée le formule nettement au *Scholium generale* qu'il adressa le 3 Décembre 1639 au P. Benedetto Castelli et qui, à partir de la seconde édition des *Discorsi*, prit place en la troisième journée; Galilée l'énonce ainsi: « ... poichè siccome è impossibile, che un grave, o un composto di essi si muova naturalmente all'in su discostandosi dal comun centro, verso dove conspirano tutte le cose gravi, così è impossibile, che egli spontaneamente si muova, se con tal moto il suo proprio centro di gravità non acquista avvicinamento al sudetto centro comune ».

On voit que Galilée rattache très nettement ce principe à la doctrine d'Albert de Saxe, à peine modifiée par Copernic. Or cette doctrine suppose que le point d'application de la résultante des poids des diverses parties du corps est un point (*centre de gravité*) qui demeure fixe dans ce corps lorsque ce corps s'approche du centre commun des graves, et même s'il applique ce centre de gravité au centre commun des graves.

La Mécanique a eu très grand peine à se débarrasser de cette notion fausse du centre de gravité; elle y est parvenue à la suite d'une discussion provoquée par la *Géostatique* de Jean de Beaugrand, et à laquelle prirent part Beaugrand et Fermat d'un côté, Etienne Pascal, Roberval et Descartes de l'autre. Beaugrand et Fermat tiraient tous leurs principes de la doctrine d'Albert de Saxe; leurs adversaires leur prouvaient que ces principes étaient en contradiction avec ceux de la saine mécanique.

Le P. Castelli avait eu commerce avec Beaugrand et avait retrouvé de son côté les théorèmes étranges de Fermat; Torricelli, son élève dut connaître par lui les diverses phases de la querelle sur la Géostatique; toujours est il qu'il usa sans cesse de la notion de centre de gravité sous une forme absolument correcte, et qu'il donna cette même forme correcte au principe de Statique qui porte habituellement son nom.

Fisica. — *Sulla radioattività dei fanghi termali depositati negli stabilimenti dei Bagni di Lucca* (Toscana). — Nota del Dott. G. Magri [1], presentata dal Corrispondente A. Battelli.

In una precedente comunicazione [2] misi in evidenza la radioattività dei fanghi depositati dalle sorgenti termali dei Bagni di Lucca; accennai pure nella Nota ricordata che era in corso uno studio diretto a stabilire a quale delle sostanze radioattive dovevasi quella forte attività. Lo studio ci

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica della R. Università di Pisa.

[2] Rendic. R. Acc. Lincei, vol. XV, S. 5ª, 1° semestre 1906, pag. 14.

proponemmo di farlo in collaborazione il prof. Antony ed io, se non che il prof. Antony, con gentile profferta, volle che fosse da me continuato.

Era ovvio che lo studio dei fanghi si dovesse volgere su due punti importanti:

1° Separazione in gruppi delle sostanze in essi contenute ed esame di uguali pesi di queste all'elettroscopio.

2° Studio fisico della emanazione emessa da una soluzione del fango comunque ottenuta.

Per il primo quesito applicai il metodo sistematico di analisi variamente modificato ove l'occorrenza si fece sentire; pel secondo i metodi generali di ricerca suggeriti dal Soddy [1].

Per le determinazioni di radioattività mi valsi dell'elettroscopio descritto nella Nota precedente: per le ricerche sulle sostanze solide mi servì la forma I; per le altre adottai un dispersore cilindrico alto mm. 70 e del diametro di mm. 44 posto entro la campana alta mm. 99 e del diametro di mm. 140.

Il fango da me adoperato in queste ricerche è un misto dei fanghi delle diverse sorgenti. Asciugato e seccato, liberato con staccio dai pezzi più grossi di roccia, pesava circa 1600 gr. Di questo ne fu prelevato un campione d'assieme di 200 gr. ed altri 300 gr. furono sciolti la metà in acqua regia, l'altra in acido solforico diluito, per lo studio dell'emanazione.

Come si vede potei avere a mia disposizione un materiale molto scarso, poichè per la separazione in gruppi mi rimasero soltanto circa gr. 1100. Feci l'attacco della sostanza con acqua regia per asportare dalla silice il più possibile delle sostanze mescolatevi. Con questo attacco a caldo si avverte un certo odore disgustoso molto probabilmente dovuto a sostanze organiche che vengono decomposte.

Ottenuta così la soluzione di quasi tutto il ferro esistente nel fango, filtrai e lavai prima per decantazione, poi, a più riprese, sul filtro; il residuo, che era costituito da sabbia silicea fu asciugato e risultò del peso di gr. 750. Si trattava dopo questa operazione di sottoporre la soluzione tirata a secco e ripresa con acqua e acido cloridrico all'azione dell'idrogeno solforato, e qui si presentarono due quesiti: o far agire l'idrogeno solforato direttamente, o ridurre prima il sale ferrico a ferroso. Io ho creduto di non adoperare direttamente l'idrogeno solforato, perchè dato il volume ragguardevole del liquido e la grande quantità di ferro in esso contenuto, si sarebbe avuta nella riduzione una abbondante formazione di solfo, che sarebbe poi stato difficile eliminare dal precipitato, e che facilmente sarebbe stato trascinato nei gruppi successivi.

Tentai allora una riduzione elettrolitica mediante idrogeno nascente svolgentesi su di un catodo di platino posto al fondo di un alto vaso cilindrico,

[1] *Radio-activity*, London Electrician series, 1904.

mentre l'anodo di carbone rimaneva separato dal liquido per mezzo di una membrana porosa.

Abbandonai ben presto tale tentativo, non tanto perchè la riduzione avveniva lentamente e con poco esito per la forte quantità di cloro che emanava dall'anodo e da questo si spandeva sulla superficie del liquido da ridurre, quanto anche perchè sul catodo si formavano dei depositi coi quali era ammissibile si venisse a depositare o condensare in parte la sostanza attiva.

Credetti quindi opportuno di ricorrere alla riduzione del sale ferrico mediante anidride solforosa malgrado le reazioni secondarie cui questa riduzione avrebbe potuto dar luogo. E difatti, sotto l'azione di quella, si venne a formare un deposito prevalentemente costituito da solfato calcico con piccole quantità di bario e di stronzio; lo raccolsi e lo lavai con soluzione di acido solforico, quindi dopo averlo asciugato in muffola ne determinai il peso che era di gr. 85.

Scacciai in seguito dal liquido l'anidride solforosa con un getto abbondante di anidride carbonica e poi aggiunsi idrogeno solforato in soluzione, quindi continuai nella precipitazione con corrente di idrogeno solforato gassoso. Si depositò con ciò al fondo del recipiente un abbondante precipitato giallo chiaro, il quale analizzato risultò costituito da solfuro di arsenico per la massima parte e da traccie di piombo.

Lavato ed asciugato pesava gr. 19. Tirato a secco il liquido separato dai solfuri, ripreso quindi con acqua ed acido cloroidrico e fatta una ricerca su parte di questo per l'acido borico ne ebbi resultato negativo. Nel rimanente liquido feci gorgogliare del cloro a caldo per ricondurre al massimo il sale di ferro, e con ciò avvenne una nuova precipitazione di solfato calcico con silice. Il precipitato, lavato e asciutto pesava 8 gr.

Al liquido rimanente aggiunsi quindi ammoniaca con che ebbi abbondante precipitato rosso mattone che resultò costituito da ferro per la massima parte, poi manganese, alluminio ed ancora silice gelatinosa. Conteneva pure traccie di fosfati, ma in così piccola quantità che non credetti farne la eliminazione per le successive ricerche. Pesava 280 gr.

La precipitazione di questo idrato non fu per altro completa poichè il liquido rimase leggermente colorato in giallo, e ciò facilmente si comprende quando si pensi che dovevo trattare volumi grandi di liquidi contenenti una data sostanza in grande eccesso sopra tutte le altre. Tirai nuovamente a secco la soluzione, ed eliminai i sali ammoniacali servendomi di una muffola. Il residuo ripreso con acqua ed acido cloroidrico non si sciolse del tutto, ma lasciò indietro una sostanza bianca costituita da silice e da un po' di solfato calcico. Pesava 20 gr.

Nel filtrato ripetei il trattamento con ammoniaca ed ebbi a caldo un precipitato di idrato manganoso con tracce di ferro. Pesava gr. 3.

Il solfuro ammonico precipitò dal solfuro di manganese in piccola quantità (gr. 0,5). Eliminati nuovamente i sali ammoniacali in muffola, ebbi col carbonato ammonico un precipitato costituito da solo carbonato calcico; pesava 5 gr.

La soluzione da questo separata fu tirata a secco e il residuo contenente sali di sodio, potassio e magnesio venne arroventato. Raccolto pesava 3 gr.

Separate per tal maniera in gruppi le sostanze contenute nel fango ne esaminai all'elettroscopio 5 gr. per quelle di cui vi era questa quantità. Degli altri esaminai quella che avevo a disposizione.

In un quadro riporto indicate le sostanze separate dal fango il loro peso, la quantità ‰, la quantità adoperata per le ricerche all'elettroscopio e l'attività loro.

Come confronto serva la dispersione di 1600 volta all'ora data da 2 decigr. di Pechblenda:

SOSTANZA	Quantità separata da gr. 1173,5 di fango	Quantità separata dal fango ‰	Quantità adoperata per le ricerche all'elettroscopio	Dispersione in Volta all'ora
Campione complessivo del fango	—	—	gr. 5	338,4
Residuo inattaccato dall'acqua regia (SiO^2)	gr. 750	639.08	» 5	23.7
Residuo dalla riduzione con SO^2 (contenente $BaSO^4$, $SrSO^4$, $CaSO^4$).	» 85	72,44	» 5	6.5
Solfuri (II gruppo) contenenti solfuro d'arsenico e traccie di solfuro di Pb	» 19	16.19	» 5	943.1
Residuo dall'ossidazione con cloro contenente solfato calcico + silice	» 8	6.82	» 5	10.1
Precipitato dal III gruppo contenente Fe Al. Mn (fosfati e silice gelatinosa)	» 280	238. 6	» 5	340.0
Residuo dalla calcinazione per il IV gruppo contenente silice ($CaSO^4$ traccie)	» 20	17.05	» 5	inattivo
Precipitato del III gruppo *bis* (Mn e traccie di Fe) . .	» 3	2.56	» 3	»
Precipitato del IV gruppo contenente manganese . . .	» 0,5	0.43	» 0,5	»
Precipitato del V gruppo contenente carbonato calcico .	» 5	4.27	» 5	»
Residuo dei sali di Mg. Na K.	» 3	2.56	» 3	»
TOTALE . . .	1173,5	1000.00		

Osservando la tabella si può vedere a colpo d'occhio la qualità e l'approssimativa quantità delle sostanze contenute nel fango, ma più di tutto, riguardando la dispersione di ciascun gruppo, risulta evidente che l'attività

si è concentrata spiccatamente nei solfuri rimanendo ancora forte nel precipitato del III gruppo ed apprezzabile nei solfati pesanti [1].

Se una conclusione si dovesse trarre riguardando i gruppi separati e le loro attività rispetto alle proprietà chimiche degli elementi radioattivi sino ad ora più noti, si dovrebbe ammettere nel fango le presenza di tre o quattro elementi.

1° Nel II gruppo il *Polonio* della sig.ª Curie [2] o il *Radio-tellurio* di Marckwald [3] o il *Radio-piombo* di Elster e Geitel [4], di Giesel [5] e Hofmann e Strauss [6] che precipitano coi solfuri del II gruppo.

2° Nel III gruppo o l'*Attinio* o il *Torio*, od entrambi.

3° Nei solfati pesanti il *Radio*.

Queste considerazioni che sono di un interesse affatto particolare meritavano una conferma, che infatti ho potuto ottenere dallo studio della emanazione emessa dalle soluzioni del fango.

I metodi seguiti sono quelli che ho già rammentato proposti dal Soddy; riporto quindi senz'altro i risultati delle ricerche.

1° L'aria che sovrasta ad una soluzione dei fanghi in acqua regia lasciata a sè per dieci minuti primi ha un potere dispersivo nell'elettroscopio (Volta all'ora 19,5).

2° Togliendo via dalla campana il gas contenente l'emanazione, la velocità di dispersione decresce rapidamente e si riduce in pochi minuti ad un valore così piccolo da non esser più misurabile.

3° Dopo di aver lasciato il gas prima in un gazometro per dieci minuti primi, quindi nella campana dell'elettroscopio per trenta primi e dopo di averlo completamente scacciato si osserva che la sua presenza ha determinato una sensibile radioattività indotta (13 Volta all'ora),

4° Porzioni del gas raccolte entro un gazometro e prese alla distanza di 4 in 4 giorni hanno mostrato che il potere scaricante dell'elettroscopio si riduce a $^1/_2$ del suo valore dopo 4 giorni appunto (da Volta all'ora 19,44 a 9,69).

Da tutto ciò si può ritenere accertata nei fanghi l'esistenza del Radio.

5° Tirando fuori il gas da una bottiglia contenente una soluzione solforica dei fanghi e raccogliendo l'emanazione fresca dopo pochi minuti, poi

[1] Non tengo conto del residuo inattaccato dall'acqua regia, il quale è ancora attivo probabilmente perchè non liberato del tutto dal ferro che conteneva.

[2] P. e S. Curie, Comp. Rend. 1898, t. CXXVII, pag. 175.

[3] Markwald, Chem. Ber. 1902, t. XXXV, pagg. 2285 e 4239; 1903, t. XXXVI, p. 2662.

[4] Elster e Geitel Wied. Ann. 1899, t. LXIX, pag, 33.

[5] Giesel, Chem. Ber. 1901, t. XXXIV, pagg. 3569 e 3775.

[6] Hofmann e Strauss, Chem. Ber. 1900, t. XXXIII, pag. 3126; 1901, t. XXXIV, pag. 3035; 1902, t. XXXV, pag. 1453.

lasciando questa a sè per un minuto in un gazometro e ponendola quindi nella campana dell'elettroscopio si osserva che il gas è ancora attivo (Volta all'ora 19,8).

6° Se si carica negativamente per un'ora ad alto potenziale il dispersore dell'elettroscopio sia in una campana ove circola l'emanazione, sia anche direttamente nel vaso che contiene la soluzione o semplicemente del fango asciutto e si esamina all'elettroscopio dopo 5 o 6 ore da quando fu tolto dal recipiente, l'attività che presenta si riduce a $1/2$ in 11 ore e persiste ancora dopo 2 giorni (da Volta all'ora 9,4 a 4,20 a 1,08).

Da tutto ciò si può concludere per la presenza del Torio.

Devo aggiungere un'osservazione importante:

L'emanazione delle soluzioni del fango presenta una debole attività in confronto alla dispersione determinata direttamente dal fango asciutto e sembra anche che le soluzioni cloroidriche siano un po' meno attive delle solforiche.

Per quanto siano piccoli i valori della dispersione, pure i resultati da me ottenuti sono sicuri perchè l'apparecchio di cui mi sono servito poteva apprezzare con sicurezza anche dispersioni molto minori, cioè di 2 Volta all'ora.

Conclusioni.

L'analisi da me eseguita ha fatto conoscere che il fango ha una composiziono molto complessa.

L'esame all'elettroscopio dei gruppi separati dal fango ha dimostrato in esso la presenza di diverse sostanze radioattive, ed i saggi fisici sulla emanazione sono andati in accordo colle proprietà chimiche dei gruppi confermando la presenza del *Radio* e del *Torio*.

La debole attività dell'emanazione non permette per altro di concludere per la presenza o assenza dell'Attinio e rimane ancora in discussione a quale elemento sia dovuta la forte dispersione dei solfuri.

Ma poichè la separazione ha così ben corrisposto colle altre proprietà fisiche dell'emanazione complessiva del fango per due gruppi, mi credo autorizzato a ritenere che anche nel gruppo dei solfuri vi sia un altro elemento, che potrebbe essere il Polonio o uno degli altri sottoprodotti del Radio [1].

Fisica. — *Le correnti di Foucault nel nucleo conduttore interno ad un solenoide percorso da corrente alternata.* Nota di F. Piola, presentata dal Corrispondente A. Sella.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

[1] F. Soddy, *Stato attuale della radioattività.* Le Radium, III, n. 7 (giugno 1906)

Chimico-fisica. — *Sulla velocità di diffusione degli elettroliti.* Nota di G. Bruni e B. L. Vanzetti [1], presentata dal Socio G. Koerner.

Buscaglioni e Purgotti pubblicarono, circa un anno fa, un lavoro assai esteso [2] sull'argomento indicato nel titolo; essi espongono i risultati di numerosissime serie di esperienze e giungono ad alcune interessanti conclusioni. Poichè la pubblicazione ora citata è poco accessibile al pubblico, riassumeremo qui brevemente i metodi da essi seguiti ed i risultati principali.

Gli autori, seguendo quanto fu già fatto da molti sperimentatori precedenti, studiarono la velocità di diffusione in gelatina. Esperienze qualitative furono eseguite dal Buscaglioni, mediante un apparecchio da lui chiamato *tachiionoscopio*; noi ci occupiamo però principalmente delle misure quantitative eseguite dal Purgotti mediante il *tachiionometro*. Questo apparecchio, che è una modificazione del *cinetometro* di Pringsheim [3], è in sostanza costituito da un cilindro di gelatina, le cui estremità vengono messe a contatto con due soluzioni saline capaci di dare un precipitato (p. es. $AgNO_3$ e NaCl). Dalla posizione in cui si forma tale precipitato nel tubo di gelatina, si deduce la velocità relativa di diffusione delle due soluzioni. Essi giungono anzitutto alla conclusione, che nella soluzione gli ioni di un sale diffondono affatto indipendentemente l'uno dall'altro, e in appoggio a tale ipotesi essi portano specialmente il fatto che quando le due soluzioni danno luogo, reagendo, a due sali entrambi insolubili (p. es. Ag_2SO_4 e $BaCl_2$), i due setti, anzichè formarsi uniti, si depositano ben distinti ad una certa distanza l'uno dall'altro.

Essi concludono poi che la velocità di diffusione dei singoli ioni è inversamente proporzionale alla radice quadrata del loro peso relativo, ciò che equivarrebbe ad una estensione della legge di Bunsen sulla diffusibilità dei gas, alle soluzioni diluite.

Un'altra osservazione degna di esser notata è quella che soluzioni di uno stesso sale aventi concentrazioni diverse diffondono con velocità pressochè eguali, talchè lasciando diffondere p. es. da un lato la soluzione di $AgNO_3$ e dall'altro soluzioni di HCl di varia concentrazione (da triplo-normale a decinormale) il punto d'incontro non varia.

Infine essi fanno interessanti considerazioni sullo spostamento che può subire il setto di precipitato, dopo formatosi, a seconda della varia concentrazione e pressione osmotica delle due soluzioni.

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Scuola super. di agricoltura di Milano, 1906.

[2] Atti del R. Ist. Botan. di Pavia. Nuova serie, vol. XI (1905).

[3] Zeitschr. f. physik. Chem., *17*, 462 (1895).

Diciamo subito che a risultati concordanti con queste ultime considerazioni giunsero recentemente Bechhold e Ziegler [1]; questi autori non citano affatto il lavoro di B. e P., rimasto loro evidentemente sconosciuto.

Il lavoro di B. e P. attrasse subito la nostra attenzione, soprattutto per le prime tre conclusioni, le quali appaiono stare in contradizione con talune vedute finora generalmente ammesse.

Quanto alla prima di dette conclusioni, e cioè all'ammissione della indipendente migrazione, noteremo che la sua possibilità fu sempre recisamente negata dai più autorevoli cultori della elettrochimica. W. Nernst si esprime p. es. nel modo seguente [2]: « Nun verlangt aber das Grundgesetz der « Elektrostatik dass im Innern eines Leiters freie Elektrizität nicht bestehen « kann; auf Elektrolyte angewendet sagt dasselbe aus, dass die Ionen im « Innern der Lösung stets in äquivalentem Verhältniss vorhanden sein müssen. « Eine Diffusion welche dies Verhältniss ändern würde ist unmöglich... ».

Quanto al secondo punto, e cioè alla legge emessa da B. e P., secondo la quale la velocità sarebbe inversamente proporzionale alla radice quadrata del peso degli ioni, osserviamo anzitutto che essa sta in disaccordo con quanto ci è noto intorno alla velocità di migrazione degli ioni nella elettrolisi, la quale grandezza è certamente una funzione del coefficiente di diffusione degli ioni stessi. Nernst dedusse anzi, nel lavoro sopracitato, una relazione quantitativa abbastanza semplice. Ora, p. es., nella serie dei metalli alcalini la velocità di migrazione va crescendo col crescere del peso atomico (Li-33.4; Cs-68) anzichè decrescere come farebbe prevedere la legge di B. e P; lo stesso accade anche in altre serie di elementi (F-46,6; Cl 65,4).

Infine, per ciò che riguarda la indipendenza della velocità di diffusione dalla concentrazione, è chiaro che essa poteva apparire *a priori* poco verosimile.

Le esperienze di autori precedenti nelle loro misure si riferirono prevalentemente alla quantità di sale che diffonde in un tempo determinato; essi trovarono confermata abbastanza esattamente la legge di Fick, che nella forma datale da Stephan si esprime con la equazione:

$$a = cq \sqrt{\frac{k\theta}{\pi}},$$

dove sono a la quantità diffusa, c la concentrazione, q la sezione del vaso, k il coefficiente di diffusibilità e θ il tempo. Questa equazione non ci dice nulla circa le vie percorse da un elettrolita in un dato tempo; su questo soggetto abbiamo esperienze di Voigtländer [3] e di Chabry [4], secondo le quali lo spazio percorso è proporzionale alla radice quadrata del tempo.

[1] Annalen der Physik [4], *20*, 900 (1906).
[2] Zeitschr. f. physik. Chem., *2*, 619 (1888).
[3] Zeitschr. f. physik. Chem., *3*, 324 (1889).
[4] Journ. de phys. [2], *7*, 115 (1888).

Noi abbiamo quindi creduto non inutile di intraprendere alcune esperienze su questo soggetto, per tentare di chiarire taluni dei dubbi sovra esposti; noi seguimmo sempre sostanzialmente il metodo di B. e P. e dobbiamo anzi ringraziare il collega Purgotti di aver messo assai gentilmente a nostra disposizione gli apparecchi stessi usati da lui.

Anzitutto abbiamo ripetute alcune delle esperienze di Purgotti, per renderci conto del modo di operare e del grado di esattezza che si può raggiungere col metodo. Dobbiamo dire che, nei casi da noi sperimentati, siamo sempre giunti a risultati concordanti con quelli di Purgotti, sia quanto alla posizione in cui si forma il setto, sia quanto allo spostamento ed agli accrescimenti di detto diaframma dopo la sua formazione.

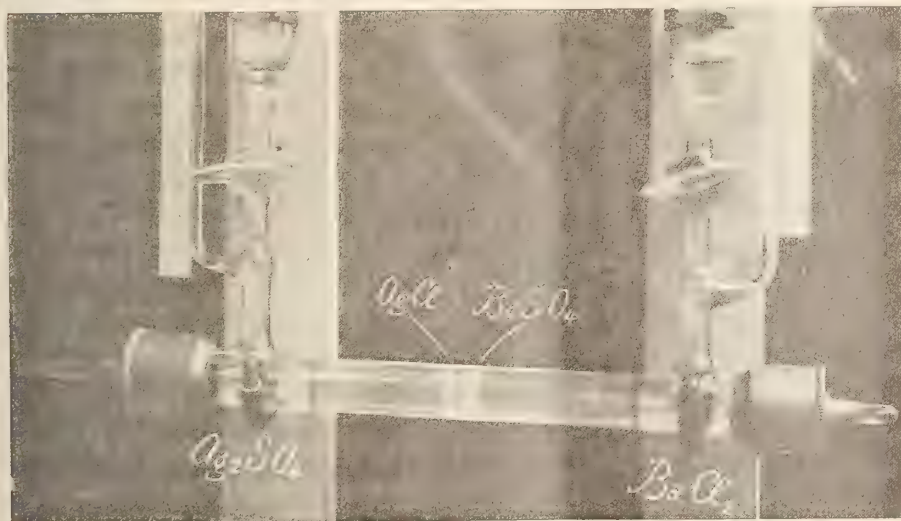



Fig. 1.

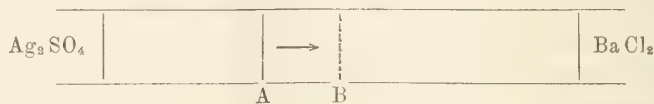
Specialmente ci preoccupammo di ripetere le ricerche con le soluzioni suscettibili di dare due diversi precipitati. Operammo con due soluzioni 0,06-normali di Ag_2SO_4 e $BaCl_2$ e con un cilindro di gelatina, al 5 %, lungo 10 centimetri. Il primo a formarsi era il setto di AgCl, il quale si depositava dopo 48 ore, a cm. 3,5 dalla estremità contenente Ag_2SO_4 e andava quindi lentamente allontanandosi da detta estremità. Il setto di $BaSO_4$, cristallino, si formava assai più tardi (5 giorni dal principio dell'esperienza) a cm. 5,4 dalla estremità suddetta, verso la quale andava poco a poco ingrossando. I due setti rimasero però sempre nettamente distinti; anche dopo 20 giorni, pure essendo aumentati entrambi di spessore, si osservava il distacco netto di circa 5 millimetri. Riproduciamo nella fig. 1 una fotografia dell'apparecchio alla fine di tale esperienza.

Risultati analoghi abbiamo ottenuto in un'altra esperienza fatta con un tubo lungo 20 centimetri.

Il fatto osservato da Purgotti è quindi sperimentalmente confermato e resta solo da vedere quale sia la sua interpretazione esatta. Abbiamo già detto in parte le ragioni per cui crediamo che l'ipotesi, esposta da B. e P., della indipendente migrazione degli ioni, sia difficilmente accettabile. Bisognerebbe infatti ammettere che in differenti sezioni della colonna liquida, in cui avviene la diffusione, esistessero, in quantità abbastanza considerevole, cariche elettropositive, o elettronegative in eccesso.

Dobbiamo per altro convenire che il trovare una spiegazione del tutto soddisfacente non è cosa facile. L'ipotesi più ovvia che si presenta, sarebbe quella di una idrolisi dei due sali diffondentisi, o di almeno uno di essi. Dimostreremo in seguito che la scomposizione idrolitica può effettivamente condurre a fenomeni esteriormente identici a quelli sopraccennati; nel caso speciale, ora trattato, delle soluzioni di Ag_2SO_4 e $BaCl_2$, si ha da fare però con sali che, per quanto si sa finora, tale scomposizione idrolitica non presentano, almeno in misura apprezzabile.

Un'altra ipotesi che abbiamo presa in considerazione è quella che si tratti di fenomeni di sovrasaturazione. È nota la ingegnosa spiegazione, data da Ostwald (¹), della formazione di cerchi concentrici e staccati di precipitato, che si ottengono, come osservò Liesegang (²), facendo cadere una goccia di soluzione di $AgNO_3$ su una lastra di gelatina già imbevuta di bicromato potassico. Morse e Pierce emisero, a spiegazione di questo fenomeno, una ipotesi assai plausibile (³): si sa che per ogni sale, p. es. $BaSO_4$, esiste un determinato valore $C_{Ba} \times C_{SO_4} = K$ detto *prodotto di solubilità*, il quale indica il limite *metastabile* e cioè quelle condizioni di concentrazione dei suoi ioni per cui la soluzione è soprasatura ed il sale precipita, qualora siano presenti traccie di esso allo stato solido, mentre in assenza di questo la soluzione rimane omogenea; M. e P. suppongono ora che esista un altro valore, che si potrebbe chiamare *prodotto di instabilità* $C'_{Ba} \times C'_{SO_4} = K'$, il quale indica i limiti massimi di soprasaturazione del liquido e cioè il momento in cui l'equilibrio metastabile diventando *instabile* in senso ristretto, il sale deve precipitare anche senza l'intervento della fase solida.

Ci sembra che mediante questa ipotesi possa darsi una spiegazione abbastanza soddisfacente del fenomeno che ci occupa. Si può ammettere che, dal momento in cui le due soluzioni si incontrano in A, il prodotto di insta-

(¹) Lehrb. d. allg. Ch., II, 2, 778.
(²) Zeitschr. f. physik. Chem. *23*, 665 (1897).
(³) Zeitschr. f. physik. Chem. *45*, 589 (1903).

bilità del AgCl essendo minore, sia oltrepassato facilmente e si formi, di conseguenza, il setto relativo, mentre la soluzione rimane *metastabile* rispetto a $BaSO_4$. Questo sale rimasto disciolto, diffondendo ora nel senso indicato dalla freccia, va incontrando concentrazioni sempre maggiori dell'ione $Ba^{\cdot\cdot}$, che avanza in senso inverso; ad un certo punto il valore di C_{Ba} diverrà tale da superare il prodotto di insabilità ed in tal punto B, si formerà il precipitato, il quale va poi ingrossandosi, come si disse, verso il setto di AgCl.

Ci proponiamo di fare altre ricerche per decidere definitivamente tale questione.

Abbiamo poi eseguite alcune esperienze sulla velocità di diffusione del $CuSO_4$, le quali sono istruttive in vari sensi; sia circa l'influenza della idrolisi sul modo di diffondere dei sali, sia riguardo al verificarsi, o meno, della legge generale enunciata da Buscaglioni e Purgotti.

Se si lascia diffondere nel modo solito una soluzione di solfato di rame, si può seguire assai bene coll'occhio l'avanzare della soluzione azzurra; noi abbiamo però notato che innanzi a questa soluzione rameica (la cui posizione si può leggere assai nettamente sulla scala del *tachiionometro*) si trova sempre uno strato, il cui spessore va crescendo e che, pure essendo incoloro, si può osservare assai bene per la sua maggiore trasparenza e per il diverso potere rifrangente. La spiegazione si presentava assai evidente, data la natura del sale facilmente idrolizzabile; si tratta cioè dell'acido solforico libero, che procede più rapidamente del sale non idrolizzato. Per convincerci anche maggiormente di questo, facemmo avvenire la diffusione a traverso gelatina contenente fenolftaleina leggermente arrossata; si osservò che la decolorazione di questa precedeva il fronte della soluzione azzurra di tanto quanto corrispondeva allo strato suaccennato. Questo costituisce anzi un'esperienza semplice e convincente per dimostrare ad un uditorio il fenomeno dell'idrolisi. (Se si ricorrerà per ciò ad una soluzione di *cloruro ferrico*, il fenomeno sarà ancora più appariscente).

Per dare un'idea del suo andamento, riportiamo alcuni dati relativi alla velocità di diffusione di una soluzione normale di solfato di rame (a 17°):

Ore	Fronte della soluz. azzurra mm.	Fronte dell' H_2SO_4 mm.	Differenza mm.
1	3,3	5,5	2,2
3	6,5	8,5	2,0
8	11,0	14,0	3,0
11	13,5	17,0	3,5
25	21,5	26,0	4,5
33	25,0	30,0	5,0
49	30,0	35,5	5,5
59	33,0	39,0	6,0
74	37,0	44,0	7,0
83	39,5	47,0	7,5
96	42,5	50,0	7,5
117	46,0	54,0	8,0
122	47,5	56,0	8,5
131	50,0	58,5	8,5
146	53,0	62,0	9,0
168	57,0	66,0	9,0
195	62,0	71,0	9,0

Avvertiamo che mentre le misure della posizione della fronte azzurra si possono fare assai esattamente, quelle della fronte acida sono sempre approssimative, potendosi per esse avere errori di lettura fino a 1 millimetro.

Noi abbiamo fatto adunque due serie di esperienze, lasciando diffondere prima soluzioni normali di $CuSO_4$ e $BaCl_2$ e poi $CuSO_4$ con $K_4Fe(CN)_6$ pure normali. Nel primo caso, com'era prevedibile per quanto sinora s'è detto, si osservò la formazione del precipitato $BaSO_4$ sulla fronte dello strato di acido solforico e cioè sempre ad alcuni millimetri di distanza dal fronte azzurro del sale di rame; col prussiato giallo invece il setto di ferrocianuro ramico si forma esattamente in quest'ultimo punto. Sarebbe stato interessante eseguire esperienze anche con $CuSO_4$ e ferrocianuro di Bario, perchè si avrebbe avuto, verosimilmente, la formazione di due setti di precipitati distinti e staccati tra loro, come pel caso di Ag_2SO_4 e $BaCl_2$; il ferrocianuro di bario è però troppo poco solubile per poter servire a questo scopo.

Ed ecco ora i dati delle due serie di esperienze in discorso:

Fronte del rame		Posizione del precipitato	
mm. da sinistra		osservata	calcol. secondo B. e P.
$CuSO_4$ con $BaCl_2$			
I	2,8	4,45	5,44
II	3,4	4,55	
III	3,3	4,6	
IV	3,5	4,1	
$CuSO_4$ con $K_4Fe(CN)_6$			
V	3,9	3,9	6,45
VI	4,0	4,0	
VII	3,85	3,85	

Per mostrare con maggior evidenza il procedere del fenomeno, riportiamo schematicamente nella fig. 2 le posizioni delle fronti delle due soluzioni e del setto nella esperienza VII, come furono osservate ad intervalli di 24 ore.

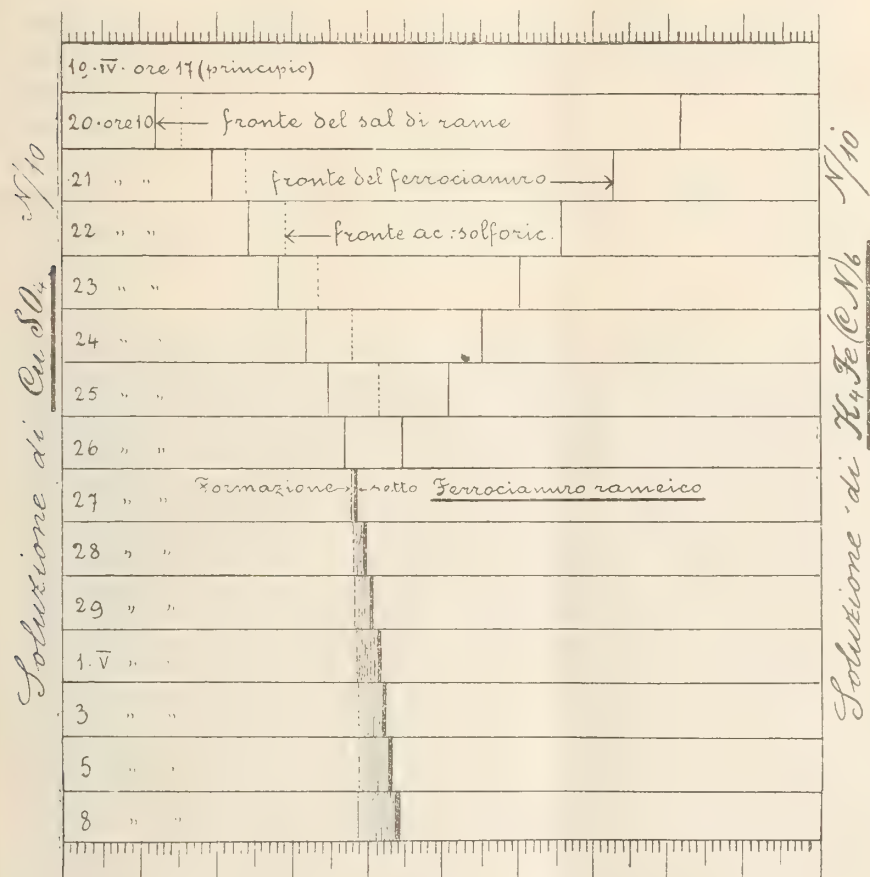



Fig. 2.

Dalla tabella riportata si vede poi che la posizione in cui si formano entrambi i precipitati non è in accordo con l'ipotesi formulata da B. e P., che la velocità di diffusione sia inversamente proporzionale alla radice quadrata del peso degli ioni, perchè detti precipitati, invece di formarsi dalla parte dell'ione più pesante, si formano dalla parte opposta.

Noteremo a questo proposito, che nelle stesse esperienze di Purgotti, accanto a fatti che stanno in accordo coi calcoli dedotti da questa ipotesi, ve ne sono alcuni che concordano meno bene ed alcuni infine che si trovano in aperta contradizione, poichè la formazione del joduro di argento avviene p. es. dalla parte dell'argento (108) anzichè da quella del iodio (127). Ci pare che in complesso si debba dire che i fatti, che parlano in favore della ipotesi di B. e P., non sono abbastanza numerosi per poter stabilire una legge, tanto meno poi, in presenza di eccezioni relativamente frequenti.

Riportiamo finalmente i risultati di alcune delle esperienze da noi eseguite per controllare la osservazione di Purgotti sul fatto che la velocità di diffusione è *almeno sul principio del fenomeno indipendente dalla concentrazione*.

Quasi tutte le esperienze sulla diffusione, eseguite dagli autori precedenti, riguardano solo la quantità di soluto che diffonde in un dato tempo e non già il *cammino* percorso dalla fronte della soluzione. Solo alcune esperienze sopra citate, di Voigtländer e di Chabry accertano che tale cammino può venire espresso abbastanza bene dalla equazione: $S = A\sqrt{\theta}$ e cioè che esso è direttamente proporzionale alla radice quadrata del tempo trascorso; della dipendenza, o meno, di tale cammino dalla concentrazione, nessuno, che noi sappiamo, si era occupato prima di Purgotti. Questo autore eseguì le sue ricerche su tale soggetto, come si disse nella introduzione, osservando il punto in cui si formava il precipitato di $AgCl$, quando diffondevano da un lato soluzioni di $AgNO_3$ e dall'altro soluzione di cloruri di diversissima concentrazione.

Noi abbiamo invece pensato di servici di composti colorati, come sono il solfato di rame, il bicromato potassico ed altri.

Per il solfato di rame lasciammo diffondere a 17° soluzioni doppionormali, normali, $^1/_5$-normali e $^1/_{10}$-normali, con i risultati seguenti:

	2N		N		N/5		N/10	
θ tempo in min.	S_1 spazio in mm.	$\frac{S_1}{\sqrt{\theta}}$	S_2	$\frac{S_2}{\sqrt{\theta}}$	S_3	$\frac{S_3}{\sqrt{\theta}}$	S_4	$\frac{S_4}{\sqrt{\theta}}$
60	3,5	0,45	3,3	0,43	3,0	0,39	2,8	0,36
180	6,2	0,46	6,5	0,48	5,0	0,37	4,5	0,34
480	10,9	0,49	11,0	0,50	8,5	0,39	7,5	0,34
660	12,7	0,49	13,0	0,51	11,0	0.43	8,5	0,33
1500	20,5	0,51	20,7	0,53	17,0	0,44	14,5	0,37
2046	23,5	0.52	24,0	0,53	19,0	0,42	17,5	0,39
2970	28,0	0,51	28,0	0,51	25,0	0,46	22,0	0,40
3570	31,0	0,52	31,5	0,53	27,0	0,45	24,0	0,40
4425	36,0	0,54	37,2	0,56	31,0	0,47	28,0	0,42
4980	38,5	0,54	38,3	0,54	32,0	0,45	29,0	0,41
5790	41,5	0,55	41,8	0,55	35,0	0,46	32,0	0,42
6450	43,5	0,54	44,3	0,55	37,0	0,46	33,0	0,41
7320	47,0	0,55	46,3	0,54	39,0	0,46	35,0	0,41
7845	49,0	0,54	48,7	0,54	41,0	0,45	37,0	0,41
8775	52,0	0,56	51,5	0,55	43,0	0,46	39,0	0,42
10095	57,7	0,57	55,5	0,55	47,0	0,47	42,0	0,42
10710	58,5	0,56	56,5	0,54	48,0	0,46	43,0	0,41
11640	61,5	0,57	60,0	0,55	50,0	0,46	45,0	0,41

Soluzione ramica penetrata nella gelatina, espressa in gr. di solfato di rame anidro $= x$.

0,5644	0,3196	0,06996	0,0366

Rapporto tra la quantità entrata e la concentrazione

$$\left(Normalità = \frac{x}{c} \right)$$

2,82	3.2	3,5	3,66

Graficamente rappresentato, il fenomeno appare con altrettanto chiara evidenza nel seguente schema:

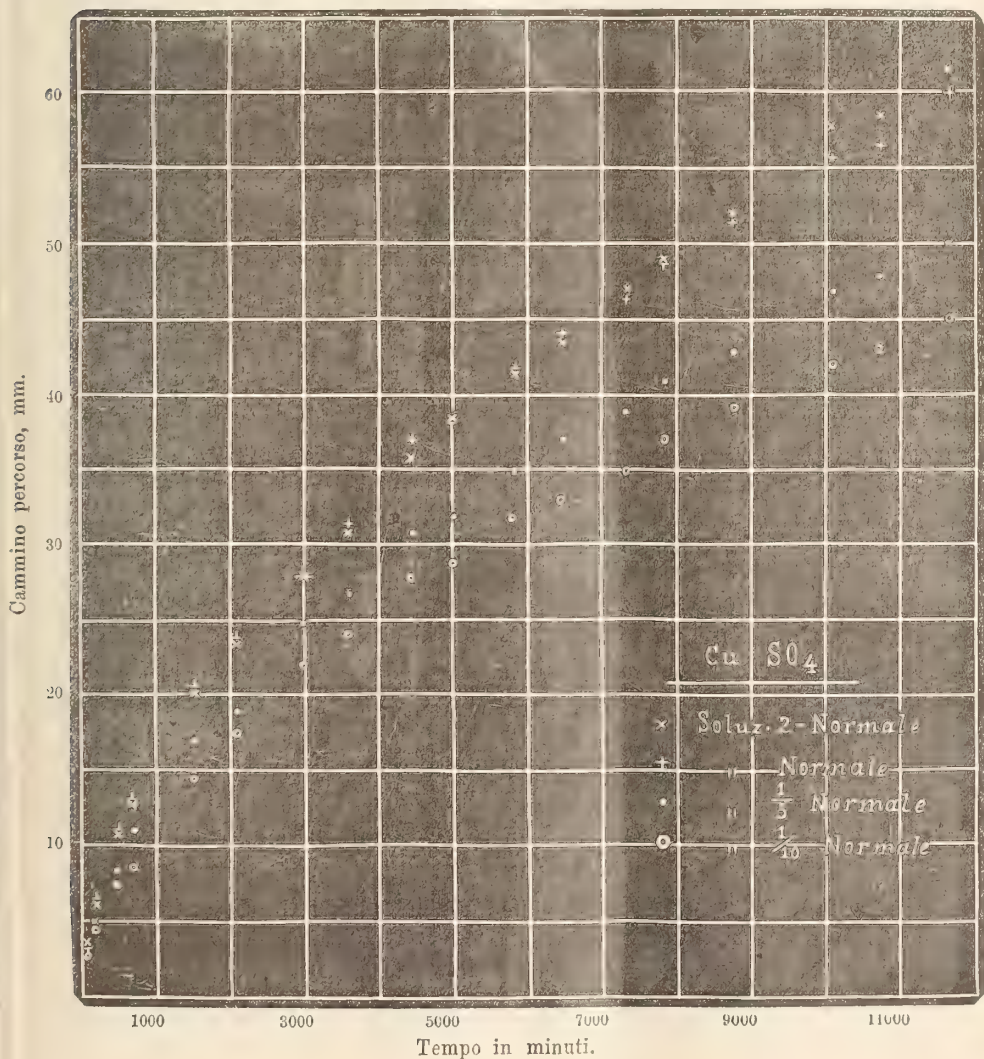



Fig. 3.

Per il bicromato potassico si lasciarono diffondere a 22° due soluzioni $N/_5$ e $N/_{10}$ con i risultati sotto riportati:

	N/5		N/10	
θ in min.	S_1	$\frac{S_1}{\sqrt{\theta}}$	S_2	$\frac{S_2}{\sqrt{\theta}}$
30	4,5	0,82	4,5	0,82
60	6,5	0,84	6,5	0,84
120	9,5	0,87	9,5	0,87
180	12,0	0,89	12,0	0,89
245	14,5	0,93	14,5	0,93
1080	32,0	0,97	31,0	0,94
2460	49,5	1,00	48,5	0,96
4110	67,5	1,00	66,0	1,00
5790	79,5	1,04	78,5	1,03
7350	90,5	1,06	90,0	1,05

Quantità in gr. di $K_2Cr_2O_7$ *penetrato nella gelatina* $= x$

$$Normalità = \frac{x}{c}$$

0,135	0,073
6,75	7,3

Si vede che, entro certi limiti di concentrazione l'avanzarsi della solusoluzione può effettivamente dirsi indipendente dalla concentrazione stessa; così i risultati avuti con le soluzioni 2-N. e N. di $CuSO_4$ e con quelle di bicromato possono ritenersi praticamente eguali. Le due soluzioni più diluite di solfato di rame mostrano invece di procedere con notevole maggiore lentezza.

Esperienze fatte con altri sali colorati (di cobalto e di nichel) diedero risultati analoghi; in questi casi però, essendo il fronte delle soluzioni sfumato, anzichè netto come nelle precedenti, riusciva meno facile leggerne la posizione nel tubo di gelatina.

I nostri risultati concordano inoltre con quelli, già citati, di Voigtländer e Chabry, poichè il cammino percorso risulta, con sufficiente approssimazione, proporzionale alla radice quadrata del tempo trascorso.

Quanto alla quantità di sale entrata nella gelatina, le nostre analisi mostrano che essa non è proporzionale alla concentrazione delle soluzioni, ma da quelle diluite ne entra relativamente di più: e ciò dev'essere dovuto

almeno in parte al crescere della ionizzazione con l'aumentare della diluizione. Infatti il grado di ionizzazione α delle soluzioni di solfato di rame va crescendo da 0,17 per le 2-N. fino a 0,34 per quelle $N/_{10}$.

Riassumendo, i risultati principali delle nostre esperienze sono:

1. La formazione di due setti distinti, osservata da Buscaglioni e Purgotti, allorchè le due soluzioni diffondentisi possono dare due precipitati, è confermata.

2. L'interpretazione secondo cui questo fatto sarebbe determinato dalla migrazione indipendente degli ioni non appare accettabile.

3. La spiegazione del fatto suaccennato deve cercarsi piuttosto, con grande verisimiglianza, nei fenomeni di soprasaturazione.

4. Si è accertato che le esperienze di diffusione in gelatina si prestano assai bene a dimostrare la idrolisi di sali colorati.

5. La ipotesi secondo cui i singoli ioni procederebbero con velocità inversamente proporzionale alla radice quadrata del loro peso non è accettabile, essendosi trovati varî casi, che stanno con essa nettamente in contradizione.

6. L'osservazione di B. e P. che la velocità di migrazione è pressochè indipendente dalla concentrazione è confermata.

7. Sono pure confermate le esperienze di B. e P, intorno allo spostamento che subiscono i setti formatisi nella gelatina.

Fisica. — *I potenziali esplosivi ad alte pressioni. — Legge di Pachen* [1]. Nota dei dott. L. Cassuto e A. Occhialini, presentata dal Corrispondente A. Battelli.

1. Secondo le moderne teorie sopra la scarica per scintilla dovrebbe esistere una notevole relazione fra il potenziale esplosivo, la pressione del gas e la lunghezza della scintilla supposta determinata in un campo uniforme.

Secondo il Towsend [2] la scarica nell'ipotesi suespressa sarebbe determinata simultaneamente dai joni positivi e da quelli negativi che urtando sopra le molecole neutre, provocherebbe la dissociazione di queste ultime; inoltre essa avverrebbe quando fra il numero α dei joni prodotti da un jone positivo mentre percorre un centimetro e quello β dei joni prodotti da un jone negativo nello stesso percorso passa la relazione

$$\alpha - \beta \varepsilon^{(\alpha-\beta)a} = 0 \qquad (1)$$

dove ε è la base dei logaritmi neperiani e a è la distanza fra le lastre che servono da elettrodi.

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisica di Pisa diretto dal prof. A. Battelli.

[2] Phil. Mag. 6, 598, 1903.

Ora il Towsend osserva che il numero α dei joni prodotti da un jone positivo durante il percorso di un centimetro, dipende naturalmente dall'intensità del campo $\frac{V}{a}$ esistente fra le lastre e dalla densità d; ora se si aumenta la densità d in maniera da farla diventare kd, il numero degli urti diventerà k volte maggiore che nel caso precedente; però contemporaneamente la strada libera di ogni jone diventa k volte minore e quindi anche l'energia posseduta da ogni jone nel momento dell'urto, diminuirebbe nel rapporto k se non si accompagnasse l'aumento di densità con un aumento nello stesso rapporto dell'intensità del campo fra gli elettrodi.

Ne consegue che α è tale funzione di $\frac{V}{a}$ e di d, che moltiplicando $\frac{V}{a}$ e d per uno stesso numero anche α rimane moltiplicato per questo numero: in altre parole α è funzione omogenea di primo grado in $\frac{V}{a}$ e d, ossia $\frac{\alpha}{d}$ è funzione omogenea di grado zero nelle stesse variabili e quindi si può scrivere

$$\frac{\alpha}{d} = f\left(\frac{V}{a.d}\right).$$

Analogamente si ha

$$\frac{\beta}{\alpha} = \varphi\left(\frac{V}{a.d}\right).$$

Ora dalla (1) ricaviamo a:

$$a = \frac{1}{\alpha - \beta} \log \frac{\alpha}{\beta}$$

e sostituiamo per α e β i valori trovati precedentemente; si ha

$$a = \frac{1}{d} F\left(\frac{V}{a.d}\right)$$

ossia

$$V = \Phi\,(a.d)$$

cioè: *per un dato gas il potenziale esplosivo in un campo uniforme dipende unicamente dal prodotto della densità del gas stesso per la distanza fra gli elettrodi.*

Questa legge è stata scoperta sperimentalmente dal Pachen [1] e porta il suo nome.

2. Risulta di qui che lo studio del potenziale esplosivo ad alte pressioni ha una importanza teorica assai rilevante; giacchè le legge di Pachen offre

[1] Wied. Ann. 37, 79, 1889.

un mezzo molto semplice per sottoporre a una prova sperimentale indiretta le ipotesi ora generalmente accettate sopra il meccanismo della scarica.

Le ricerche da questo punto di vista non sono numerose perchè, a parte le ricerche classiche del Pachen già citate e quelle del Carr ([1]), nessun'altra contribuzione è stata portata sopra questo argomento. Infatti non sono da classificare fra queste le indagini intraprese da diversi sperimentatori per stabilire la relazione fra la lunghezza della scintilla e il potenziale esplosivo, oppure fra quest'ultimo e la pressione, perchè queste ricerche non forniscono elementi bastanti per stabilire la dipendenza del potenziale esplosivo dalla densità e insieme dalla distanza. Di più essendo in generale eseguiti con elettrodi sferici mancano alla condizione esplicita posta a base della legge di Pachen.

Gli studî sperimentali del Pachen sono stati fatti al disotto della pressione atmosferica, quelli del Carr furono spinti fino alla pressione di 5 atmosfere e ambedue trovarono la legge verificata con grande approssimazione.

Le determinazioni del Carr, fatte non solo fra limiti estesi di pressione ma variando anche molto le distanze degli elettrodi, mostrano che la forma della curva che esprime V come funzione di $a.d$ è assai prossimamente una iperbole avente gli assintoti paralleli agli assi coordinati, di modo che, per valori sufficientemente piccoli di $a.d$, i valori del potenziale V crescono rapidamente e finiscono per disporsi sopra una retta parallela all'asse delle ordinate.

4. Data l'importanza di queste ricerche, ci accingemmo ad estendere gli studî del Carr a pressioni molto elevate. Per questo costruimmo un apparecchio che essenzialmente era costituito da un robusto recipiente di ferro, nel quale si facevano scoccare le scintille fra due elettrodi piani e che è rappresentato dalla fig. 1.

Uno degli elettrodi E è attaccato a un'asta d'acciaio A, che dopo aver attraversato una serie di dischi di cuoio B sovrapposti dentro la cavità praticata su un pezzo pure di acciaio C e fortemente compressi dal premistoppa D per mezzo del dado F, si avvita su quest'ultimo.

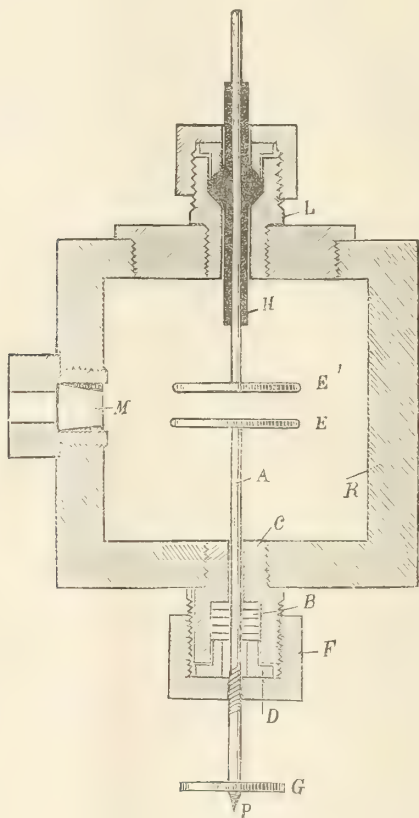
Il pezzo di acciaio C è poi avvitato sul recipiente; così l'elettrodo E è in comunicazione con la massa di quest'ultimo e si può muovere avanti e indietro girando il volano G posto all'estremità opposta dell'asta A.

L'altro elettrodo E', invece, è fisso ed isolato; esso attraversa un bastone di ebanite H secondo l'asse ed è masticiato a questo con ceralacca. Il bastone di ebanite porta verso la metà della sua lunghezza un ingrossamento e può essere stretto a tenuta nella cavità del pezzo di acciaio L col solito premistoppa.

([1]) Proc. Roy. Soc. 71, 374, 1903.

Sulla parete laterale del recipiente e di fronte agli elettrodi è praticato un foro chiuso da un tappo di quarzo M, che permette di vedere nell' interno le scintille.

Per stabilire il campo uniforme nel quale doveva scoccare la scintilla, si usarono dapprima due dischi piani; ma in questo caso si notò che le scin-

tille avvenivano di preferenza sugli orli dei dischi. Cercammo di eliminare questo inconveniente verniciando con un sottile strato isolante i dischi e lasciando scoperta solamente la regione centrale, ma questo non servì a nulla; d'altra parte un rivestimento con un grosso strato isolante se era sufficiente per obbligare le scintille a scoccare fra le regioni centrali, impediva l'avvicinamento dei dischi oltre un certo limite e rendeva complicate le misure della loro distanza.

Si ebbero invece ottimi risultati facendo gli elettrodi alquanto ricolmi nel centro e verniciando gli orli. In questo caso le scintille scoccavano sempre fra i centri e nulla impediva di avvicinare gli elettrodi fino a portarli a contatto.

Inutile dire che questi elettrodi furono accuratamente centrati e che il movimento di quello mobile avveniva esattamente lungo la linea dei centri. Il diametro degli elettrodi era di 4 centimetri e lo spostamento massimo dell'elettrodo mobile era di 6 centimetri. Ma noi, come vedremo, abbiamo utilizzato solamente una piccola frazione di questo spostamento.

4. Per rendere regolari le scintille, abbiamo rinchiuso nel recipiente un pezzo di pechblenda; la macchina elettrica usata era una grande Holtz a due dischi; le esperienze furono fatte nell'aria compressa da una pompa capace di raggiungere 200 atmosfere.

Il potenziale esplosivo era determinato mediante un elettrometro del Righi, la pressione mediante un ordinario manometro metallico; in quanto alla distanza fra i due elettrodi fu misurata nel seguente modo: disposto lo spinterometro verticale, si mirava con un catetometro una punta P posta sull'estremità dell'asta che porta l'elettrodo mobile, e si faceva la lettura quando gli elettrodi erano a contatto e quando erano alla distanza da determinarsi.

Per portare gli elettrodi a contatto, dapprima guardavamo attraverso al tappo di quarzo le scintille che avvenivano fra gli elettrodi e avvicinavamo quello mobile all'altro fino a farle sparire; allora giudicavamo che il contatto era avvenuto.

Però trovammo più sicuro adoperare per questa operazione una pila, i poli della quale si mettevano in comunicazione con gli elettrodi dello spinterometro attraverso a un galvanometro. L'avvicinamento degli elettrodi si faceva cautamente fino al momento in cui il galvanometro accusava, con una violenta deviazione, il contatto.

La misura della distanza degli elettrodi fatta con questo metodo riusciva della massima precisione, e ogni osservazione isolata era affetta da un errore medio che non superava il $^1/_{100}$ di millimetro.

Il catetometro usato è un ottimo apparecchio costruito dal Nöe e permette la lettura fino al $^1/_{200}$ di millimetro.

5. Il procedimento generale delle esperienze era il seguente: l'elettrodo posto in comunicazione con la massa del recipiente, veniva messo a terra, mentre l'altro elettrodo si manteneva in comunicazione con un polo della macchina elettrica, di cui l'altro polo era al suolo.

Così disposte le cose si comprimeva l'aria nel recipiente fino alla pressione di 100 atmosfere circa e si regolava la distanza degli elettrodi in modo da lasciare scoccare le scintille: letto il potenziale corrispondente, si lasciava sfuggire da un rubinetto l'aria per diminuire la pressione, poi si allontanavano gli elettrodi finchè il potenziale esplosivo non era ritornato uguale a quello della lettura precedente; così si continuava per pressioni decrescenti,

variando sempre la distanza in modo da mantenere il potenziale esplosivo costante.

6. Nelle tabelle seguenti riportiamo due serie di risultati; in esse la prima colonna contiene il potenziale esplosivo V espresso in unità arbitraria (divisioni della scala), la seconda la densità d del gas, nella terza la distanza a degli elettrodi e nell'ultima il prodotto $a.d$.

V	d	a	$a.d$
185	102.0	0.10	10.20
185	87.0	1.12	10.44
185	70.0	0.16	11.20
185	54.0	0.20	10.80
185	46.0	0.24	11.04
185	37.0	0.28	10.36
185	23.1	0.42	9.70
185	14.1	0.76	10.43
185	1.6	6.32	10.11
		media	10.69

V	d	a	$a.d$
140	92.0	0.14	12.88
140	75.0	0.18	13.50
140	63.0	0.20	12.60
140	52.0	0.24	12.48
140	42.0	0.30	12.60
140	32.0	0.34	10.88
140	16.1	0.66	10.63
140	11.1	0.90	10.35
		media	12.03

In queste misure non ci fu possibile ottenere grandi variazioni del prodotto $a.d$ come sarebbe stato desiderabile, giacchè a 100 atmosfere la distanza esplosiva era di $^1/_{10}$ di millimetro, ossia tale da non permettere una ulteriore diminuzione. Quindi per variare fra limiti più estesi il prodotto $a.d$ non c'era altra via che diminuire l'intervallo delle pressioni, o adoperare una macchina più potente; ma il vantaggio che si sarebbe ottenuto sarebbe

stato assai discutibile, perchè nel primo caso si sarebbe diminuito il campo dell'osservazione, nell'altro si sarebbe aumentata la distanza fra gli elettrodi in modo da non rendere più ammissibile l'ipotesi che il campo elettrico fra di essi fosse costante.

7. Per giudicare della precisione delle nostre determinazioni, vediamo di quali errori sono affette le nostre misure.

La misura della pressione era fatta con l'approssimazione di $^1/_{10}$ di atmosfera e quella della distanza era affetta da un *error medio* di $^1/_{100}$ di mm. Il prodotto $a.d$ conseguentemente è, per quanto riguarda le misure, approssimato a meno del 10 %. Per conservare nella misura dei potenziali quest'ordine di approssimazione, sarebbe bastato fare la lettura dell'elettrometro a meno di 14 divisioni della scala; ma nel fatto la misura di V era assai più precisa, perchè era approssimata a meno del 3 %. Osservando allora che i diversi valori del prodotto $a.d$ dati dalle tabelle non si discostano dalla media di più del 10 %, si conclude che *la legge di Pachen nell' intervallo fra la pressione atmosferica e quella di 100 atmosfere è verificata nei limiti degli errori di osservazione.*

Chimica. — *Intorno all'azione della luce sopra le ossime* [1]. Nota di R. Ciusa, presentata dal Socio G. Ciamician.

Ciamician e Silber studiando l'azione della luce sull'o- e p-nitrobenzalantiossima, osservarono che esse si trasformano nelle rispettive sin-ossime.

Gli stessi autori [2] avendo esposto la m-nitrobenzalantiossima sospesa in benzolo alla luce per un mese, non osservarono nessun cambiamento apparente nel contenuto del tubo, e, aperto questo, trovarono che la sostanza sospesa nel benzolo fondeva a 119°, e quella che si otteneva dalle acque madri fondeva a 118°. Il punto di fusione dell'α-ossima pura essendo 121°, conclusero che in questo caso non era avvenuta alcuna trasformazione.

Per rendersi conto di questo differente comportamento dell'α-m-nitrobenzaldossima rispetto alla α-o-nitrobenzaldossima e α-p-nitrobenzaldossima, prepararono col metodo di Beckmann la β-m-nitrobenzaldossima, per la quale trovarono 95-100° per punto di fusione, e che sospesa in benzolo ed esposta alla luce (11-26 maggio) dette un prodotto che fondeva a 118-119°.

In base a questi risultati Ciamician e Silber conclusero come segue:

« L'ossima più stabile dell'aldeide m-nitrobenzoica, la forma fumaroide, « è quella che fonde a 118-119°, oppure 121°, secondo il suo grado di pu-

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica agraria dell'Università di Bologna.
(2) Rendiconti Acc. dei Lincei, XII, 2°, 532; Berichte, *36*, 4270.

« rezza; essa è inalterabile alla luce. Col metodo di Beckmann essa si tra-
« sforma in parte nella forma malenoide, nell'antiossima, che in questo caso
« è assai instabile e non potè finora essere ottenuta che mescolata all'altra.
« Il nostro prodotto che fondeva a 95-100°, ne conteneva evidentemente di
« più di quello avuto da Goldschmidt. Questa antiossima si trasforma alla
« luce nella sinaldossima come negli altri due casi da noi studiati. L'ossima
« della m-nitrobenzaldeide che fonde a 121°, sarebbe dunque la forma fu-
« maroide ossia la sinaldossima, e non l'altro isomero come venne finora
« ammesso dagli autori.

« Questa interpretazione dei fatti *non può però ancora essere conside-
« rata come definitiva*, e per risolvere la questione sono necessarie ulteriori
« esperienze fatte non solamente sulle aldossime m-nitrobenzoiche, ma anche
« sui loro eteri e derivati carbanilici ».

Benchè dunque questo parere fosse stato emesso con le massime riserve H. Goldschmidt [1] credette dover far osservare come fosse errata la conclusione a cui erano giunti i sudetti autori, che l'ossima che si ottiene direttamente dalla m-nitrobenzaldeide e fondente a 121-122° è veramente la antiossima, e che l'ossima che si ottiene trasformando la antiossima col metodo di Beckmann è la sinossima e fonde non già a 95-100° ma a 118-119°, ed è nelle proprietà fisiche e chimiche differente da quella fondente a 121-122°.

Il fatto poi che la m-nitrobenzsinossima si è trasformata alla luce nella antiossima è spiegato da Goldschmidt colla instabilità delle sin-ossime aromatiche [2]. Se però la m-nitrobenzsinossima si trasforma per semplice riscaldamento completamente nella antiossima, alla luce questo non avviene. Ciò sarà detto meglio più avanti.

Per desiderio del Prof. Ciamician ho continuato io le ricerche sull'azione della luce sulle ossime, ed in primo luogo ho ripetuto le esperienze di Goldschmidt, e posso asserire che le cose stanno effettivamente come egli afferma.

Come ho già accennato in una mia Nota precedente l'α-m-nitrobenzalantiossima si comporta alla luce normalmente e si trasforma nella sin-ossima corrispondente. Lo stesso avviene per la m-nitroanisaldossima e per la p-clorobenzaldossima.

La benzalantiossima e la piperonalantiossima rimangono invece inalterate. Parrebbe quindi che, perchè avvenga il passaggio dalla antiossima alla sinossima, sia necessaria la presenza di un gruppo negativo nella molecola dell'aldeide.

Furono poi esposte alla luce la benzalsinossima e la m-nitrobenzalsinossima. La prima si trasformò quasi completamente nella antiossima, ciò che sta molto probabilmente in relazione col fatto che la benzalantiossima non

(1) Berichte, 37, 180.

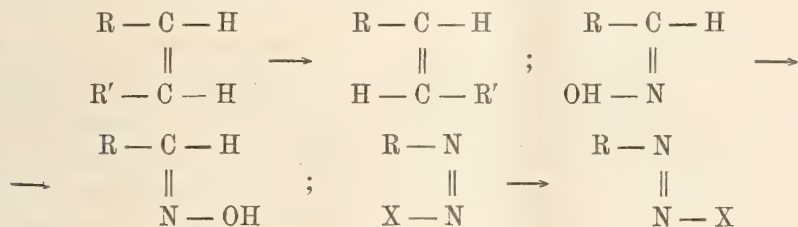
(2) A. Hantzsch. Grundriss der Stereochemie, pag. 127 e segg.

passa alla luce a sinossima. La seconda rimase dopo sei mesi di insolazione per il 53 % inalterata.

Il passaggio però della benzalsinossima nella antiossima non è dello stesso ordine del passaggio alla luce delle tre nitrobenzalantiossime, della p-clorobenzalantiossima e della m-nitroanisantiossima nelle rispettive sinossime. Quest'ultimo è perfettamente analogo da una parte a quanto avviene per gli acidi maleico, angelico, ed allocinnamico che alla luce si trasformano rispettivamente negli acidi fumarico, tiglico e cinnamico, e dall'altra parte a quanto avviene per i composti sindiazoci, che alla luce si trasformano negli anti-diazoderivati [1].

Esso sta in altre parole in relazione col fatto che le stereoisomerie dipendenti dal doppio legame fra carbonio e carbonio, fra carbonio e azoto, e fra azoto e azoto sono dello stesso ordine ed hanno molte proprietà comuni, fra le quali quella, che pare oramai sufficientemente dimostrata, che le forme malenoidi si trasformano alla luce nelle fumaroidi.

$$\begin{array}{c} R-C-H \\ \| \\ R'-C-H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} R-C-H \\ \| \\ H-C-R' \end{array} ; \quad \begin{array}{c} R-C-H \\ \| \\ OH-N \end{array} \longrightarrow$$

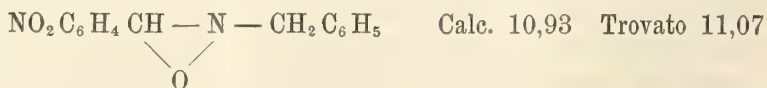
$$\longrightarrow \begin{array}{c} R-C-H \\ \| \\ N-OH \end{array} ; \quad \begin{array}{c} R-N \\ \| \\ X-N \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} R-N \\ \| \\ N-X \end{array}$$

m-Nitrobenzalantiossima. PF. 121-122°.

Gr. 30 di m-nitrobenzalantiossima sospesi in 300 gr. di benzolo furono esposti alla luce dal 18, VI, al 30, VI. Il contenuto del tubo già dopo un giorno andò sciogliendosi e contemporaneamente cominciarono a depositarsi dei cristalli giallicci. Dopo dodici giorni il tubo era pieno di tali cristalli. Aperto il tubo si separarono i cristalli (20 gr.) dal resto del liquido. Per evaporazione spontanea del benzolo si ebbero 10 gr. di una sostanza bianca cristallina. Il punto di fusione delle due porzioni era molto vicino rispettivamente 118° e 119°. Gr. 5 della prima porzione furono sciolti in 15 cc. di alcool assoluto in cui precedentemente erano stati sciolti gr. 0,8 di sodio, ed alla soluzione si aggiunsero gr. 4 di cloruro di benzile. Dopo due ore il tutto si rapprese in una massa di cristalli che dall'alcool si ebbero sotto forma di paglie gialle caratteristiche. Questo etere benzilico fonde a 150°, è pochissimo solubile in alcool ed è identico all'etere benzilico della m-nitrobenzalsinossima già preparato da Goldschmidt che trovò 148° per il suo punto di fusione [2].

[1] Questi Rendiconti, pag. 136.

[2] B. *23*, 2174, vedi anche Neubauer A., *298*, 188.

gr. 0,1592 di sost. diedero 15,8 cc. di azoto, misurato a 25° e 760 mm.

$$NO_2C_6H_4CH - N - CH_2C_6H_5 \quad (\text{ponte } O) \qquad \text{Calc. } 10{,}93 \quad \text{Trovato } 11{,}07$$

Il rendimento in etere benzilico fu quantitativo: i cristalli che si erano separati erano dunque la β-m-nitrobenzaldossima, formatasi per azione della luce dalla α-ossima.

La sostanza che si ebbe per evaporazione spontanea del benzolo era l'α-ossima inalterata. Infatti per azione del cloruro di benzile in presenza di alcoolato sodico dà un etere benzilico oleoso, come è infatti l'etere benzilico dell'α-mnitrobenzaldossima [1].

m-Nitrobenzalsinossima. PF. 118-119°.

3 gr. di m-nitrobenzalsinossima sospesi in 30 gr. di benzolo furono esposti alla luce dal 23, VI, al 10, XI. I cristalli giallicci che si trovavano al fondo del tubo fondevano a 110-118°, pesavano gr. 1,6, ed erano costituiti da m-nitrobenzalsinossima inalterata. Infatti trattati con cloruro di benzile in presenza di alcoolato sodico fornirono gr. 2,1 di etere fondente a 150° e costituito dalle paglie gialle caratteristiche dell'etere benzilico della β-nitrobenzaldossima. Il benzolo da cui si separò la sinossima diede per evaporazione spontanea una sostanza bianca cristallina che altro non era che α-ossima, perchè non diede l'etere benzilico caratteristico.

La m-nitrobenzalsinossima rimase dunque per il 53 % inalterata [2].

Benzalantiossima. PF. 33°.

48 gr. di benzalantiossima cristallizzata vennero sciolti in 100 cc. di bezolo (la soluzione avviene con forte raffreddamento del miscuglio) ed esposti alla luce dal 25, V, all'11, VII. La soluzione ingiallì ma si mantenne limpida. Evaporato il benzolo nel vuoto rimase una sostanza oleosa. La ricerca della benzalsinossima fu fatta come segue: in una prima prova si sciolsero 5 gr. del residuo nella più piccola quantità di soda a freddo, e nella soluzione fortemente diluita e raffreddata si fece passare una corrente di anidride

(1) Berichte, *23*, 2174.

(2) È ovvio far notare come molto probabilmente anche nelle esperienze di Ciamician e Silber la m-nitrobenzalantiossima si era trasformata nella sinossima corrispondente; come pure è naturale che avendo i suddetti autori esposto alla luce una sinossima fondente a 95-100° (e quindi formata da un miscuglio di sin- e antiossima) abbiano ottenuto un prodotto fondente a 118-119°. Infatti nel poco tempo che durò l'insolazione la sinossima rimase inalterata, mentre la antossima si trasformò in sinossima, sì che nel tubo non rimase che sinossima fondente a 118-119°.

carbonica; in queste condizioni anche piccole quantità di β-ossima avrebbero dovuto precipitare [1]. Non si ottenne invece alcun precipitato. In una seconda prova 5 gr. del residuo furono trattati colla quantità calcolata di cloruro di benzile in presenza di etilato sodico. Anche in questo caso si ottenne solamente l'etere benzilico oleoso dell'α-ossima. L'etere benzilico della β-ossima fonde invece a 81-82° [2].

Benzalsinossima. PF. 128-130°.

Gr. 15 di benzalsinossima sospesi in 75 cc. di benzolo furono esposti alla luce dal 25, V, al 25, VII. I cristalli della β-ossima si sciolsero lentamente: dopo 28 giorni erano completamente sciolti ed il contenuto del tubo, leggermente ingiallito, rimase limpido. Aperto il tubo ed evaporato il benzolo nel vuoto fu separata la sinossima col metodo su accennato. In tutto si ebbero solamente 3 gr. di sinossima inalterata. Il resto era antiossima. Infatti aggiungendo alla soluzione alcalina cloruro di benzoile ed agitando per un'ora si ottennero 20 gr. del derivato benzoilico fondente a 101°, come fonde il derivato benzoilico della antiossima [3].

La benzalsinossima si trasforma però anche per semplice riscaldamento nella antiossima, come è già noto. Scaldando 2 gr. di benzalsinossima sospesi in 50 cc. di benzolo in tubo chiuso a 100° si ottenne 1 gr. circa di sinossima inalterata: il resto era antiossima. Infatti il derivato benzoilico fondeva a 101°.

Piperonalantiossima. PF. 112° [4].

30 gr. di piperonalantiossima furono sospesi in 100 gr. di benzolo ed esposti alla luce dal 22, VI, al 20, VIII. Il benzolo si era colorato in giallo-bruno, ed alle pareti del tubo era rimasta aderente una crosta cristallina di color bruno. Aperto il tubo si separarono per filtrazione i cristalli, ed il benzolo fu evaporato nel vuoto: rimase una sostanza fondente a 112° (α-ossima). La parte solida fu stemperata con pochissimo etere: per diluizione dell'etere con ligroina si ottennero degli aghetti fondenti a 112°. Le ultime porzioni rimaste indisciolte nell'etere furono trattate allo stesso modo e si ottenne ancora la stessa sostanza fondente a 112° [5].

(1) Behrend e König, Annalen der Chemie, *263*, 356.

(2) Beckmann Berichte, *22*, 435.

(3) G. Minunni e G. Corselli, Gazzetta chimica, *22*, 2°, 167.

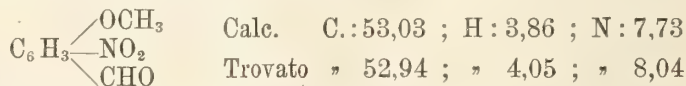
(4) La piperonalsinossima fonde a 146°. Angeli e Rimini, G. *26*, 1°, 11; Hantzsch, Ph. Ch. *13*, 526.

(5) Allo scopo di studiare l'azione della luce sull'o-nitropiperonalossima fu preparata quest'ultima come segue: 6 gr. di o-nitropiperonale (A. 159, 134; Haber, B. *24*, 624; Ciamician e Silber, R. Acc. L. *11*, 1ª, 280; E. Mameli, R. Acc. L., *14*, 2ª, 424) sciolti in 100 cc. di alcool, furono scaldati a ricadere con gr. 2,5 di cloridrato di idrossilamina. Quasi subito cominciò a formarsi un precipitato giallo abbondante che finisce per impe-

m-Nitroanisaldeide e *m-nitroanisaldossima.*

La m-nitroanisaldeide fu preparata col metodo di E. Wörner, aggiungendo anisaldeide (una mol.) a piccole porzioni per volta ad un miscuglio di acido nitrico conc. (una mol.) e di acido solforico conc. (20 mol.) in modo che la temperatura non oltrepassi 0°. Dopo un'ora si versa il miscuglio in molta acqua, e l'aldeide che si separa si cristallizza dall'alcool [1]. Il punto di fusione trovato da me è molto differente da quello trovato da E. Wörner e da Einhorn e Grabfield [2], rispettivamente 72° e 83°,5. Io ho trovato 86-87°

gr. 0,1416 di sost. diedero gr. 0,2749 di CO_2 e gr. 0,0517 di H_2O
gr. 0,1320 di sost. diedero 9,6 cc. d'azoto (25°,754 mm)

$C_6H_3\begin{cases}OCH_3\\NO_2\\CHO\end{cases}$ Calc. C.: 53,03 ; H: 3,86 ; N: 7,73
Trovato » 52,94 ; » 4,05 ; » 8,04

Il fenilidrazone fonde a 130° come trovarono Wörner e Einhorn.

Il p-nitrofenilidrazone fu preparato mescolando le soluzioni alcooliche bollenti dei componenti. Precipita immediatamente l'idrazone sotto forma di squamette piccolissime rosso-granato. Cristalli pochissimo solubili in alcool, etere, etere acetico, cloroformio e acido acetico anche a caldo, molto in acetone. Fu cristallizzato da un miscuglio di alcool ed acetone.
Gr. 0,1939 di sost. diedero 30,8 cc. d'azoto (26°,766 mm.)

$(OCH_3)(NO^2)C_6H_3CH:N.NHC_6H_4NO_2$ Calc. N 17,72; Trovato 17,77.

Fonde a 244° e quando è perfettamente secco è giallo, si colora invece immediatamente in rosso vivo appena tolto dall'essiccatore.

L'ossima della m-nitroanisaldeide non era ancora nota. Io l'ho preparata come segue:

Gr. 5 di aldeide sciolti in 50 cc. di alcool furono scaldati a ricadere per un'ora con 2 gr di cloridrato di idrossilamina. Per raffreddamento il

---

dire l'ebullizione. Si sospende quindi il riscaldamento e dopo raffreddato si filtra. Si cristallizza l'ossima da molto alcool e si ottiene una sostanza gialla costituita da aghetti piccolissimi fondenti a 212°. Haber (B. *24*, 625), che non dà il metodo di preparazione, trova 203°. Questa ossima si scioglie negli alcali con colorazione giallo bruna, pochissimo solubile anche a caldo in tutti i solventi.
gr. 0,1832 di sost. diedero 22,6 cc. d'azoto (30°-762 mm)

$CH_2O_2C_6H_2<^{NO_2}_{CH:NOH}$ Calc. N 13,33 Trovato 13,42.

Data la grande insolubilità a freddo di questa ossima in tutti i solventi ne fu abbandonato lo studio.

(1) Berichte, *29*, 157.

(2) Annalen der Chemie, *243*, 37.

miscuglio si rapprende in una massa di cristalli bianchi aghiformi sericei. Quest'ossima è poco solubile a freddo nell'alcool e nel benzolo, molto a caldo, solubilissimo in etere e acetone. Si scioglie negli alcali con colorazione giallo-rossastra. Cristallizzata sino a punto di fusione costante dà all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,1750 di sost. dànno 22,6 cc. d'azoto (27°,768 mm.):

$(CH_3O).(NO_2)C_6H_3CH:NOH$ Calc. N: 14,28; Trovato 14,41

Fonde a 170°.

Col metodo di Beckmann fu preparata la m-nitroanissinossima, che si ottenne dal benzolo in aghetti leggermente giallognoli poco solubili nei solventi ordinari e fondenti a 168-170°.

Gr. 0,1522 di sost. diedero 19,4 cc. d'azoto (21°,760 mm.):

$(CH_3O)(NO_2)C_6H_3CH:NOH$ Calc. 14,28; Trovato 14,51.

Come si vede il punto di fusione della β-ossima è in questo caso, come per la β-m-nitrobenzaldossima, molto vicino a quello della α-ossima. Ho creduto perciò necessario preparare l'etere benzilico delle due ossime isomere.

Etere benzilico della m-nitroanisantiossima.

Gr. 5 di antiossima si sciolsero in 10 cc. di alcool assoluto in cui si era sciolto precedentemente gr. 1 di sodio; alla soluzione si aggiunse la quantità calcolata di cloruro di benzile e si riscaldò a bagno maria per circa un'ora a 70°-80°. Per raffreddamento si separano dei cristalli duri incolori che furono cristallizzati da pochissimo alcool sino a punto di fusione costante.

Gr. 0,1796 di sost. diedero 15,7 cc. d'azoto (20°,758 mm.).

$(CH_3O)NO_2C_6H_3CH:NO.CH_2C_6H_5$ Calc. 9,78 Trovato 9,92.

Questo etere benzilico fonde a 124° ed è abbastanza solubile nei solventi ordinari anche a freddo, e cristallizza dall'alcool in forma d'aghetti bianchi lucenti.

Etere benzilico della m-nitroanissinossima.

Si prepara come il precedente. Il miscuglio della reazione si rapprende in una massa di cristalli gialli, che furono cristallizzati da molto alcool sino a punto di fusione costante.

Gr. 0,1086 di sost. diedero 9,5 cc. d'azoto (20°,760 mm.).

$(OCH_3)(NO_2).C_6H_3CH:NOCH_2C_6H_5$ Calc. 9,78; Trovato 9,98.

Questo etere fonde a 195°, è pochissimo solubile in alcool freddo, poco a caldo, e dal quale si separa in aghetti sottilissimi gialli.

Esperienze alla luce.

Gr. 5 di m-nitroanisantiossima sospesa in 30 cc. di benzolo furono esposti alla luce dal 30, VIII, al 18, IX. Aperto il tubo si separarono per filtrazione i cristalli giallognoli dal benzolo. I cristalli finamente polverizzati e secchi furono senz'altro trattati colla quantità calcolata di cloruro di benzile in presenza di etilato sodico. Si ebbero così gr. 1,5 di etere benzilico fondente a 195° costituito dagli aghetti gialli caratteristici e corrispondenti a gr. 1,1 di m-nitrosinossima. Dal benzolo filtrato si ottenne soltanto α-ossima inalterata come fu dimostrato trasformandola nel rispettivo etere benzilico. L'ossima trasformata fu in questo caso la quinta parte circa della totale.

p-Clorobenzalantiossima PF. 110° [1].

Gr. 7 di p-clorobenzalantiossima sospesi in 14 cc. di alcool assoluto furono esposti alla luce dal 15, V, 1903, al 10, XII, 1903. Alla fine dell'insolazione nel tubo si avevano al fondo dei cristalli grossi colorati in giallo bruno e sospesi nella soluzione dei cristalli fini aghiformi. I cristalli grossi furono separati meccanicamente dal resto e fondevano a 143°-145°; cristallizzati rapidamente dal benzolo si ebbero degli aghi bianchi fondenti a 146°.

All'analisi si ebbero i seguenti risultati:

Gr. 0,1772 di sost. diedero gr. 0,3790 di CO_2 e gr. 0,0724 di H_2O.

$$\begin{array}{lll} Cl_6H_4CH & \text{Calc.} & C\ 54{,}03;\ H\ 3{,}87 \\ \ \ \ \ \| & & \\ \ \ NOH & \text{Trovato} & \text{»}\ 53{,}69;\ \text{»}\ 4{,}54 \end{array}$$

Erdmann e Schwechten [2] trovarono per punto di fusione dell'anti- e sinossima rispettivamente 106-107° e 140°.

Gli aghi sospesi nell'alcool furono filtrati: fondevano a 130-132° ed erano molto probabilmente identici ai cristalli precedenti, ma meno puri.

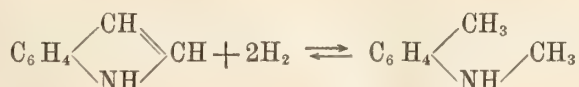
Per evaporazione spontanea dell'alcool, colorato in giallo-bruno, si ebbero dei cristalli fondenti dopo una cristallizzazione dal benzolo a 102°, ed erano quindi molto probabilmente p-clorobenzalantiossima inalterata.

[1] Le esperienze sulla p-clorobenzaldossima furono eseguite da Ciamician e Silber; ed è stato per loro desiderio che ne comunico i risultati in questa mia Nota.

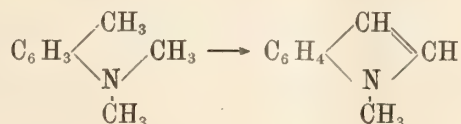
[2] Annalen, *260*, 63.

Chimica. — *Sopra un nuovo metodo di preparazione dell'n-metilindolo.* Nota di O. Carrasco e M. Padoa [1], presentata dal Socio G. Ciamician.

In una Nota precedente [2] noi abbiamo dimostrato come si possa, valendosi dell'azione catalitica del nickel, ottenere l'apertura del nucleo indolico, e, reciprocamente, come si possa dalla metil-o-toluidina ottenere indolo. Unico fattore delle due reazioni inverse l'una dell'altra, è la temperatura: a circa 200° si apre il nucleo indolico, a 300-330° la base nominata perde idrogeno e dà indolo.

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH \\ NH \end{matrix}\right\rangle CH + 2H_2 \rightleftharpoons C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH_3 \\ NH \end{matrix}\right\rangle CH_3$$

Una volta ottenuti questi passaggi con l'indolo, e principalmente la sintesi, era da tentare di ottenere per la stessa via i suoi omologhi; questi tentativi formano l'argomento della presente Nota, e diedero in parte buoni risultati.

Era da prevedere che dalla dimetil-o-toluidina si formasse dell'n-metilindolo:

$$C_6H_3\left\langle\begin{matrix} CH_3 \\ N \\ CH_3 \end{matrix}\right\rangle CH_3 \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH \\ N \\ CH_3 \end{matrix}\right\rangle CH$$

ed infatti l'esperienza ha confermato la nostra previsione.

La dimetil-o-toluidina (che gentilmente ci venne fornita dalla Badische Anilin- u. Soda-Fabrik) venne fatta passare goccia a goccia in un tubo, della lunghezza di circa 60 cm., che conteneva il nickel ridotto, riscaldato a 300-330°.

Al prodotto ottenuto, che dava fortemente le reazioni degli indoli, venne aggiunto tanto acido cloridrico da renderlo lievemente acido; in seguito, distillando in corrente di vapore, passò il prodotto indolico con traccie di nitrili. Il distillato venne estratto con etere, dibattuto con potassa, seccato e concentrato; il residuo etereo fu distillato a pressione ordinaria e passò quasi tutto costantemente a 240°. Si ebbe così un liquido oleoso, di odore indolico caratteristico; il picrato ottenuto da questo liquido fuse a 149-150°

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.
[2] Questi Rendiconti, 1906, I, 699.

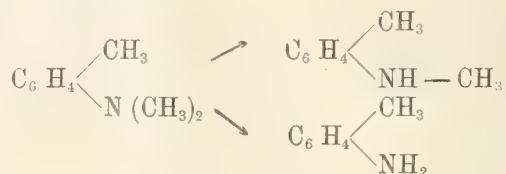
come quello dell' n-metilindolo ottenuto da E. Fischer e Hess [1] partendo dal metilfenilidrazone dell' acido piruvico.

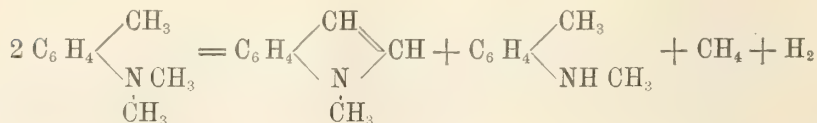
L'analisi del nostro picrato diede i seguenti risultati:

	Calcolato per $C_9H_9N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$	Trovato
C	49.97	49.69
H	3.35	3.76

Ciò che rimase dopo la distillazione in corrente di vapore del prodotto primitivo, fu filtrato per eliminare poche resine che erano in sospensione, e trattato con nitrito sodico. Estraendo con etere, separammo i nitriti delle basi secondarie: e potemmo così identificare la *metil-o-toluidina*, formatasi in piccola quantità.

La soluzione acquosa, riscaldata, svolse parecchio azoto e vi trovammo notevole quantità di *cresolo* proveniente da *toluidina*. Evidentemente, oltre che n-metilindolo si formano queste due toluidine per smetilazione parziale o completa della dimetil-o-tolnidina:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_3\\N(CH_3)_2\end{matrix}\right. \begin{matrix}\nearrow\; C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_3\\NH-CH_3\end{matrix}\right.\\ \searrow\; C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix}\right.\end{matrix}$$

Immaginando che l'idrogeno liberato nella formazione dell' indolo vada ad attaccarsi ai metili che si staccano dall' azoto, si deve ammettere la formazione contemporanea di metano. Così si avrebbe ad esempio:

$$2\,C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_3\\N\,CH_3\\CH_3\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\N\\CH_3\end{matrix}\right\rangle CH + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_3\\NH\,CH_3\end{matrix}\right. + CH_4 + H_2$$

Noi non abbiamo fatta l'analisi dei gas sviluppati; piuttosto ci siamo curati di aumentare il rendimento del metilindolo. Facendo l'operazione nel modo descritto ottenemmo un rendimento del 6 % sulla dimetiltoluidina adoperata; con una semplicissima modificazione siamo riusciti ad innalzarlo dal 6 al 24 %: basta far passare una corrente di idrogeno insieme alla dimetiltoluidina. Le ragioni di questo fatto non sono facili a comprendere, tanto più se si consideri che la formazione del metilindolo avviene con eliminazione d'idrogeno, e che quindi in ogni caso dovrebbe essere così favorito il processo di smetilazione. Forse l'azione dell' idrogeno è quella di

[1] Berichte, XVII, 562.

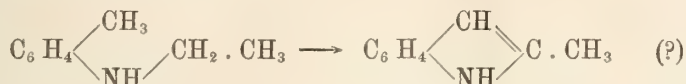
mantenere libera la superficie del nickel da qualche corpo che altrimenti vi si deporrebbe, diminuendone l'attività.

Sperammo di poter aumentare nello stesso modo il rendimento dell'indolo dalla metiltoluidina (Carrasco e Padoa, l. c.): senonchè il risultato ottenuto non fu così soddisfacente come per l'n-metilindolo; riuscimmo soltanto a portare il rendimento dal 6 all'8 %.

Ad ogni modo, considerato il costo dei prodotti di partenza, e la facilità dell'operazione, crediamo che i metodi di sintesi da noi esposti, tanto per l'indolo come per l'n-metilindolo, siano consigliabili anche come metodi di preparazione.

Nei due casi da noi descritti non si tratta evidentemente di reazioni paragonabili a quelle comunemente chiamate pirogeniche; infatti ricordiamo che von Baeyer e Caro [1] facendo passare delle aniline sostituite attraverso canne roventi, ottennero sempre indolo; mentre che per noi i risultati sono diversi volta per volta a seconda delle aniline impiegate.

Così secondo le nostre previsioni avrebbe dovuto formarsi del metilchetolo dalla etil-o-toluidina:

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ NH \end{cases} CH_2 . CH_3 \longrightarrow C_6H_4 \begin{cases} CH \\ NH \end{cases} C . CH_3 \quad (?)$$

Infatti si poteva pensare che se anche da principio si fosse formato un anello esatomico, e cioè la chinolina, questa a sua volta sarebbe passata a metilchetolo [2]. Senonchè le nostre esperienze non ci hanno dato in questo caso risultati sicuri; ottenemmo bensì dalla etil-o-toluidina prodotti di carattere indolico, in piccola quantità; ma non ci fu possibile separarne alcun indolo allo stato di purezza; riscontrammo invece la formazione di molta toluidina proveniente dal distacco del gruppo etilico dall'azoto.

Chimica. — *Sulla funzione acida del biossido di nichelio.* Nota di I. Bellucci e S. Rubegni, presentata dal Socio S. Cannizzaro.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

[1] Berichte, X, 1262.
[2] Padoa e Carughi, questi Rendiconti, 1906, II, 113.

Mineralogia. — *Appunti di mineralogia sarda. Il giacimento di azzurrite del Castello di Bonvei, presso Mara, con alcune osservazioni sulla formazione dei carbonati di rame naturali* (1). Nota di FEDERICO MILLOSEVICH, presentata dal Socio G. STRUEVER.

È nota la presenza di giacimenti metalliferi nelle rocce trachitiche della Sardegna di Nord-Ovest, nella regione compresa fra Bosa e Alghero sul mare, Pozzomaggiore ed Ittiri nell'interno, che abbraccia gran parte del circondario di Alghero. Detti giacimenti furono campo di ricerche scarse e finora poco fortunate e rappresentano un sistema metallifero ben distinto, assai più recente e con ogni probabilità più povero degli altri della Sardegna. Dal lato scientifico questi giacimenti, la maggior parte finora sconosciuti o quasi, sembrano presentare una certa importanza, e perciò ben volentieri ho colto l'occasione di visitare, con la cortese guida del cav. Pinna-Parpaglia, sindaco di Pozzomaggiore, una ricerca di minerale cuprifero da lui coltivata in località Castello di Bonvei nel territorio di Mara. Tale località si trova circa a mezza strada fra Pozzomaggiore e Monteleone e quindi quasi nel mezzo della regione testè accennata.

In questa i vari giacimenti metalliferi si trovano nelle trachiti o in relazione con esse: di alcuni si hanno cenni fugaci o incidentali in opere di indole generale (2); Iervis (3) ne parla un po' più diffusamente e ne enumera parecchi, facendo risaltare anche le analogie di alcuni di essi con quelli tanto noti di Schemnitz e Kremnitz in Ungheria, Bertolio (4) ne cita incidentalmente uno interessante con rame nativo cristallizzato in cubi ed altri minerali a Pala de s'Osastru fra Ittiri e Villanova Monteleone, ma soltanto G. de Angelis d'Ossat (5) ci ha dato recentemente uno studio com-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Sassari.

(2) Vedi: Barelli V., *Cenni di statistica mineralogica degli Stati di S. M. il Re di Sardegna.* Torino, 1835; Baldracco G., *Cenni sulla costituzione metallifera della Sardegna.* Torino, 1854; Sella Q., *Sulle condizioni dell'industria mineraria in Sardegna.* Roma, 1871; Sella Q., *Sui giacimenti metalliferi di Sardegna.* Boll. R. Com. Geologico, Firenze, 1871. Zoppi G., *Descrizione geologico-mineraria dell'Iglesiente.* Roma, 1888.

(3) Iervis G., *I tesori sotterranei dell'Italia.* Parte III, Torino, 1871, pag. 133 e seg.

(4) Bertolio S., *Contribuzione allo studio dei terreni vulcanici di Sardegna.* Roma, Boll. R. Com. Geol., XXVII, 1896, fasc. 2.

(5) De Angelis d'Ossat G., *Filoni metalliferi nelle rocce trachitiche della Sardegna Occidentale.* Torino, Rassegna Mineraria, XXI, 1904, fasc. 1, 2, 3.

pleto con metodi e vedute moderne di un gruppo di essi, cioè di quelli presso il mare nella zona a nord di Bosa: questi portano in prevalenza minerali di piombo e di zinco, mentre nel giacimento presso Mara, di cui mi accingo a parlare, prevalgono i minerali di rame: anzi il minerale più abbondante, quasi l'unico che sia estratto in rilevante quantità nelle ricerche fin qai eseguite, è l'azzurrite.

Il percorso da Pozzomaggiore al Castello di Bonvei è molto istruttivo, perchè giova ad acquistar subito conoscenza della costituzione geologica di questa parte della Sardegna.

Predominano in questo tratto le rocce calcaree e formano le colline, che costituiscono tutta la regione: sono i soliti sedimenti miocenici tanto comuni in Sardegna. Nel fondo delle vallette l'erosione ha messo qua e là allo scoperto la grande massa di rocce trachitiche e andesitiche, di quelle rocce che il Lamarmora chiama trachiti antiche, cioè sicuramente anteriori ai sedimenti miocenici. La sommità delle colline, specialmente nelle immediate vicinanze di Pozzomaggiore, porta invece spesso gli avanzi delle colate basaltiche più recenti, che si distesero sulle assise calcaree.

Il giacimento cuprifero si trova sul fianco nord-est della ripida collina sulla cui sommità sono i ruderi dell'antico Castello di Bonvei, e precisamente nel punto denominato Cadis, e per quanto i lavori appena iniziati permettono di accertare, si presenta come uno strato o meglio come parecchi straterelli di azzurrite, mista a poca malachite, intercalati in una argilla limonitica. Al riposo di questi strati si trova una trachite-andesitica (1) di color rossastro molto alterata con numerosi interclusi feldspatici in prevalenza plagioclasio e con biotite come rappresentante più abbondante degli elementi colorati ferromagnesiaci. Questa roccia non presenta traccia di mineralizzazione, la quale sembra invece interessare un'altra varietà di trachite-andesitica (2), che costituisce la collina aguzza, specie di grande spuntone roccioso, che porta le rovine del castello: questa roccia, che si accosta assai

(1) Adotto, seguendo in ciò il Riva ed altri autori giustamente ritrosi a creare nuovi nomi senza un'assoluta necessità, tale denominazione per indicare delle rocce, che, pur avendo un contenuto in anidride silicica abbastanza alto, presentano in prevalenza interclusi di feldspato plagioclasio piuttosto basico. Non entro in maggiori particolari intorno a questa roccia e all'altra varietà che accennerò in seguito, perchè tale non è lo scopo del presente lavoro, e perchè siffatti particolari troveranno il loro luogo adatto in uno studio petrografico di rocce consimili della Sardegna settentrionale, che sto preparando.

(2) Tale roccia è ricordata dal Lamarmora (*Voyage*, parte III, tom. I, pagg. 593-594) e da lui assimilata alle rocce del Monte Cucumia e di Osilo, nel gruppo da lui chiamato delle trachiti anfiboliche e fonolitiche di età più recente; queste rocce, che del resto inesattamente furono da lui così denominate, non hanno niente a che vedere con la presente. È vero che il Lamarmora dice di non aver osservato da vicino la roccia del castello di Bonvei e di essere stato indotto a stabilire tale analogia dalla simiglianza delle forme di questa collina con i monti di Olladiri e di Osilo.

più della precedente alle vere trachiti, è di color grigio con massa fondamentale ricca di microliti feldspatiche e di sferoliti calcedoniose (quest'ultime molto probabilmente di formazione secondaria, come di formazione secondaria sembra il poco quarzo, che si trova in detta massa), con interclusi feldspatici meno numerosi che nella roccia precedente e anche qui in prevalenza plagioclasici, e con anfibolo in grandi e abbondanti individui fra gli elementi di prima generazione.

Una grossa dicca di materiale siliceo, specie di quarzite compatta, che sembra iniettare anche quest'ultima roccia, forma il legame fra essa e gli strati argillosi con azzurrite, con i quali viene a contatto. Sopra questi strati e contro la collina trachitica vengono a morire gli ultimi lembi del calcare, che forma, come ho detto, l'ossatura delle colline circostanti e ricopre quasi dapertutto la trachite-andesitica rossastra, che sembra costituire la roccia fondamentale della regione.

Nel giacimento il minerale più abbondante è l'*azzurrite* e con lavori ancora superficialissimi se ne è estratta già una quantità assai rilevante: gli straterelli, che essa forma nell'argilla ferrifera, hanno in media una potenza di due decimetri circa, ma uno di essi raggiunge il mezzo metro. In gran parte presenta una forma di struttura, che finora si è riscontrata più comunemente nella malachite, cioè la struttura concentrico-lamellare; si trova quindi in sferoidi o pallottole compatte, a volte sciolte nell'argilla e indipendenti l'una dall'altra, a volte aderenti appena tangenzialmente fra di loro, a volte invece compenetrate in modo da costituire una tipica forma mammellonare o reniforme o una specie di pisolite. Tutte queste varietà di struttura dipendono dalla maggiore o minor quantità di materiale argilloso, che circonda il minerale e che vi è anche intimamente commisto; negli strati superiori del giacimento, dove prevale l'argilla, si hanno sferoidi di varia grandezza isolati o appena uniti fra loro o masse di apparenza pisolitica; dove l'argilla diminuisce, il minerale è aggruppato in straterelli o in masse a struttura mammellonare compatta. Anche le dimensioni delle pallottole sono in relazione con la purezza maggiore o minore del materiale, che le costituisce; le più grandi raggiungono i 3 cm. di diametro e sono formate da un minerale poco puro e molto argilloso, le più piccole e le masse a struttura mammellonare sono molto più pure. Per di più, quando esse si spezzano, mostrano la parte esterna dura compatta poco pura, mentre nella parte centrale si nota generalmente un piccolo vuoto tappezzato di cristallini lucentissimi, ma piccolissimi; quando questa specie di geodina non esiste, sempre la parte centrale è costituita di azzurrite pura con distinta struttura cristallina. Gli infimi straterelli di azzurrite, quelli che vengono a contatto con la trachite-andesitica rossastra, che costituisce il letto del giacimento, non hanno più ganga argillosa, ma baritica.

Qui la *baritina* si trova in massa compatta biancastra o in nn confuso

intreccio di lamine o anche in minuti cristalli laminari con le forme }001{, }100{, }102{, }011{ e }110{; con essa l'azzurrite è sempre in aggregati di piccoli cristalli, più grandi di quelli che tappezzano le geodine piccolissime degli sferoidi, ma ancora troppo piccoli e poco adatti per uno studio cristallografico: del resto è in questo strato che, col progredir dei lavori, vi ha probabilità di trovare bei campioni cristallizzati, sì di azzurrite che di baritina. *Malachite* terrosa o compatta accompagna l'azzurrite, ma in quantità assai più scarsa: dove si presenta come una patina più o meno sottile sulle sferulette di azzurrite o dove sostituisce completamente le minori di esse, è evidentemente epigenetica, ma questo non è il caso più frequente. Per lo più accompagna l'azzurrite mostrando di essersi formata indipendentemente da essa: così masserelle di malachite sono completamente racchiuse da altre più grandi di azzurrite freschissima e vengono alla luce solo con la rottura di queste. Quindi nella maggior parte dei casi risulta evidente la simultaneità della formazione dei due carbonati basici di rame.

I lavori superficialissimi finora eseguiti non hanno portato alla luce che pochi campioni di solfuri (*calcopirite* e *bornite*); questi verosimilmente si devono trovare in maggior quantità nelle parti più profonde e probabilmente nella dicca quarzosa che sta, come dissi, fra gli strati con azzurrite e la trachite-andesitica grigia della collina.

Iervis [1] fece già rimarcare le analogie dei giacimenti di Capo Marargiu presso Bosa con quelli dell'Ungheria (Schemnitz e Kremnitz); de Angelis d'Ossat [2] fece note le analogie di molti giacimenti, pure in quel di Bosa con quelli della Tolfa in provincia di Roma. In verità, per l'età geologica e per le rocce con le quali è in relazione, il giacimento del Castello di Bonvei trova riscontro in Europa soprattutto con i giacimenti dell'Ungheria, già citati; ma, se si pon mente alla natura dei minerali e alle loro condizioni di reciproca giacitura, si osserva che esso ha grande somiglianza con quello tanto celebre ed ora esaurito di Chessy e S. Bel presso Lione. A parte l'età geologica, perchè cotesto giacimento si trova in terreni più antichi, le analogie mineralogiche e litologiche sono marcatissime. Leggasi la descrizione della miniera di Chessy data da J. A. Raby [3] e si vedrà che essa si trova al limite tra formazioni secondarie (buntsandstein e calcare giurassico) e formazioni più antiche (schisti cristallini, granito ecc.): che le *mines jaunes* (piriti cuprifere) si trovano in una roccia eruttiva profonda, che il citato autore denomina afanite: che le *mines noires* (rame nativo e prodotti vari di ossidazione) si trovano fra detta afanite e i piani del secondario e l'azzurrite con malachite si trova negli strati di arenaria e più specialmente poi in uno speciale strato di argilla limonitica (*argille ferrugineuse*). Al

[1] Loc. cit., 134.
[2] Loc. cit., 18.
[3] Annales des Mines, (trois. sér.), t. IV, 1835, p. 393.

disopra di esso si trova il calcare non mineralizzato. Secondo Leymerie [1] la roccia, che Raby chiama afanite, sarebbe un porfido in relazione col granito e De Lapparent [2] definisce questa roccia *une roche amphibolique, qualifiée de diorite.*

A Chessy come al Castello di Bonvei, il materiale più abbondante nella parte superiore del giacimento è l'azzurrite e subordinatamente la malachite e desso materiale si trova prevalentemente in una argilla limonitica: in ambedue i giacimenti il minerale solfurato è più profondo ed in relazione con una roccia eruttiva: in ambedue gli strati ad azzurrite sono sormontati da calcare non mineralizzato, il quale evidentemente deve aver fornito il carbonato di calcio necessario per la trasformazione dei sali solubili di rame. Analogie si possono osservare anche nel modo di presentarsi dell'azzurrite; mancano purtroppo nel giacimento di Sardegna le stupende cristallizzazioni, che resero universalmente noto quello di Francia, ma conviene pure notare che, mentre non è esclusa la possibilità di trovare anche a Bonvei bei cristalli nel filoncello baritico della parte più profonda appena appena esplorato, anche a Chessy d'altronde, secondo le indicazioni di Raby, le druse con bei cristalli erano in minima quantità rispetto alla gran massa del materiale azzurritico, il quale (si noti la perfetta analogia con quanto ho scritto poc'anzi per l'azzurrite di Bonvei) si presentava in pallottole sferoidali dure compatte per lo più vuote nel centro negli strati superiori argillosi, e in masse compatte parallelamente stratificate nella parte inferiore, cioè nell'arenaria. Infine, per quel che riguarda la roccia eruttiva, con la quale si trovano in relazione i minerali solfurati profondi, si può osservare che, stando alla definizione datane dal De Lapparent, quella di Chessy, a parte l'età e la struttura diversa, presenta delle affinità chimiche e mineralogiche con quella del Castello di Bonvei.

Che, se del nostro giacimento di Bonvei si voglia conoscere l'età, bisogna tener conto che la trachite-andesitica con anfibolo, la quale, o come concentrazione magmatica, o come deposito di estrazione magmatica lungo la zona di contatto (e allo stato attuale dei lavori tale questione secondaria non si può risolvere) porta i minerali cupriferi profondi, sembra abbia fatto intrusione dentro la trachite-andesitica rossastra più antica. Perciò si deve certamente ritenere la mineralizzazione posteriore all'estravasione delle trachiti più antiche, ma forse sempre anteriore alla deposizione del calcare miocenico. Analogamente concluse de Angelis d'Ossat circa l'età dei giacimenti affini al nord di Bosa [3].

[1] Neues Jahrb. für Min., 1835, p. 520.

[2] De Lapparent, *Traité de géologie*, III edit., tom. II, 1893, pag. 1481.

[3] Un altro giacimento, non ancora noto nella scienza e che si trova in condizioni abbastanza simili a quello del Castello di Bonvei, ebbi occasione di visitare: esso si trova in località *Su Terru ruiu* nel territorio di Keremule sui fianchi delle colline che limi-

Che i sali solubili di rame, formatisi per il rimaneggiamento dei varî minerali solfurati profondi, possano reagire con i carbonati, più comunemente con quello di calcio, formando i carbonati basici di rame, è cosa notissima: e non v'ha alcun dubbio, che a tale origine si debba attribuire la maggior parte dei depositi di questi carbonati, specie quando sono alquanto estesi: chè questa volta geologia e chimica, caso che non sempre s'avvera, sono d'accordo, l'una nel porre l'ipotesi semplicissima e naturalissima, l'altra nell'avvalorarla con le sue leggi e con il risultato delle esperienze. Ciò che, a quanto io sappia, è rimasto ancora alquanto oscuro, è il perchè si formi piuttosto l'uno che l'altro di detti carbonati di rame.

La malachite è certamente più frequente e si può spiegare la sua maggior abbondanza per il fatto, che, delle due, è la specie più stabile e che l'azzurrite si trasforma agevolmente in essa per scambio di anidride carbonica con acqua, come è provato dalle frequenti pseudomorfosi dell'una sull'altra. Ma quando, come al Castello di Bonvei, come a Chessy e in molte altre località, si è di fronte ad una grande quantità di azzurrite mista a malachite in quantità assai minore; quando, come al Castello di Bonvei, soltanto pochissima parte di quest'ultimo minerale si può considerare come epigenetica, l'altra risultando evidentemente di formazione simultanea o anche anteriore all'azzurrite, allora il problema di scoprire in quali condizioni si formi a preferenza l'uno o l'altro dei due minerali, si impone. Di qui nacque in me il proposito di tentare di risolverlo sperimentalmente.

A tal uopo era naturale, che io cercassi di riprodurre artificialmente l'azzurrite, come quello dei due minerali che più difficilmente si ottiene in tal modo, mentre è notissimo che la malachite fu ottenuta agevolmente in più modi, fra gli altri in quello descritto, anche nei più elementari trattati di chimica, di far reagire una soluzione di un sale ramico con una soluzione di un carbonato qualsiasi: era anche logico, che io cercassi di riprodurre nelle esperienze le condizioni naturali, almeno in quanto ciò fosse possibile; perchè è certo, che molti metodi, proposti per ottenere i minerali artificiali, presentano il lato debole di impiegare mezzi che quasi sicuramente non operano in natura, e quindi poco giovano alle nostre cognizioni sulla minerogenesi. Le esperienze quindi da me disposte sono quasi tutte, per così dire,

---

tano a ponente la pianura del Campo Giavesu. Quivi, in un conglomerato calcareo-argilloso con abbondanti ciottoli di trachite, si osservano alcuni filoncelli di malachiteamista a poca azzurrite in una ganga argillosa con steatite. Questi, che hanno andamento all'incirca verticale, sembrano ingrossarsi in profondità, mentre vanno a perdersi in alto, dove detto conglomerato sopporta il solito calcare miocenico in questo punto molto fossilifero. La roccia eruttiva, che ha dato luogo a questa piccola manifestazione metallifera, qui non affiora in nessun punto ed è rappresentata solo dai ciottoli abbondantissimi nel conglomerato.

a lunga scadenza, e di esse darò conto, se avranno esito felice, e se permetteranno di trarne risultati concludenti. Mi limito ora ad accennarne talune abbastanza persuasive, che ho potuto effettuare in breve tempo, data la loro semplicità.

Debray [1] ottenne azzurrite facendo agire una soluzione di nitrato ramico su frammenti di creta in tubo chiuso a temperatura ordinaria, ma con pressione di circa 7 atmosfere; Becquerel [2] ebbe lo stesso risultato immergendo pezzi di creta dapprima in una soluzione neutra di nitrato ramico e in seguito in una soluzione di bicarbonato di soda; Michel [3] fece agire lungo tempo sotto la pressione ordinaria una soluzione di nitrato ramico con dei pezzi di spato d'Islanda ed ebbe così azzurrite in piccolissimi cristalli e gerhardtite. Come si vede, questi tre metodi non diversificano molto fra di loro; di un quarto parlerò in appresso.

Io ho adoperato e il solfato e il cloruro ramico, ma solo con quest'ultimo mi sono fino ad ora riuscite esperienze concludenti: in un tubo di vetro del calibro di circa un cm. posi dapprima un grammo di cloruro ramico idrato (con 2 molecole d'acqua di cristallizzazione) premendolo leggermente contro il fondo in modo da stringerlo e costiparlo nel minor spazio possibile: sopra di esso disposi uno straterello di circa un cm. di caolino in fina polvere, ben premuto anch'esso, e quindi vi introdussi due grammi di carbonato sodico idrato (con 10 molecole d'acqua) in polvere; dopodichè chiusi il tubo alla lampada e lo collocai in una stufa. Con questa esperienza mi ero proposto un duplice scopo: quello di mettere in azione una certa pressione, quale è quella esercitata dall'anidride carbonica che si sviluppa, e l'altro di far agire da solvente soltanto l'acqua di cristallizzazione dei due sali, giacchè precedenti esperienze mi avevano convinto che, per pochissima quantità d'acqua che si aggiungesse, sempre si veniva alla formazione di sola malachite. Lo strato di caolino interposi fra i due sali, non solo per imitare in ciò le condizioni naturali di molti giacimenti di azzurrite, ma anche, e soprattutto, per permettere alle soluzioni di attraversarlo lentamente e quindi di agire lentamente e gradatamente l'una su l'altra: e ciò perchè in esperienze precedenti avevo accertato, che, ad una immediata e pronta reazione, seguiva sempre formazione di malachite. La esperienza descritta fu da me ripetuta parecchie volte variando un poco le condizioni di temperatura e di durata della medesima; ed eccone i risultati complessivamente esposti.

Col riscaldamento tanto il cloruro ramico che il carbonato sodico perdono dell'acqua, la quale scioglie una parte di essi sali, e le soluzioni così formate tendono a mescolarsi attraverso lo strato di caolino: si nota che

[1] Comptes rendus Ac. Sc., XLIX, 1859, pag. 218.

[2] Idem, LXIII, 1866, pag. 1.

[3] Michel M. L., *Sur la production artificielle de l'azurite et de la gérhardtite*, Bull. Soc. Min. de France, XIII, 1890, pag. 139.

questo è attraversato più rapidamente dalla soluzione di cloruro di rame, tanto che dopo un certo tempo (più o meno lungo a seconda della minore o maggiore temperatura) si osserva che avviene la reazione al contatto fra caolino e carbonato sodico. Se la temperatura si mantiene fra 50° e i 65°-70°, si vede in questo contatto formarsi della malachite e si può attraverso le pareti del tubo assistere al lentissimo progredire di uno strato verde, che tende ad invadere tutta la massa del carbonato sodico: con una attenta osservazione pare di poter accertare, che la parte estrema di questo strato, quella al contatto con il carbonato sodico, sia sfumata in azzurro; forse anche in queste condizioni si comincia a formare azzurrite, ma lo stato di essa è così transitorio, che non si può dimostrare.

Se si porta la stufa ad una temperatura superiore ai 70°, mantenendola all'incirca fra i 75° e gli 85° si forma rapidamente della azzurrite poco al di là del contatto fra la malachite già prodottasi e il carbonato sodico, nella massa stessa di esso carbonato. Se allora si interrompe l'esperienza e si spezza il tubo, si possono raccogliere dei piccoli, ma distinti cristallini di azzurrite, che al microscopio mostrano allungamento secondo l'asse di simmetria, ma forme non determinabili: si può accertare, che si è formata azzurrite, dove le prime molecole di soluzione cuprica vennero a reagire col carbonato sodico in grande eccesso, mentre all'indietro (cioè verso l'estremità del tubo che contiene il cloruro ramico), dove questo sale potè affluire in maggior quantità, si è formata malachite. Se, dopo aver tenuto il tubo per qualche ora sugli 80°, lo si lascia chiuso per molti giorni alla temperatura ordinaria, si vede che continua lentamente a formarsi della malachite, non più della azzurrite; anzi parte di questa tende a scomparire trasformandosi in malachite.

Dalla suddetta esperienza è lecito arguire che si formi azzurrite, quando il cloruro ramico reagisce con un eccesso di carbonato sodico in presenza di anidride carbonica e ad analoga conclusione può portare per il nitrato ramico quella già citata da Becquerel: che esistano poi dei limiti netti di temperatura al di sopra o al di sotto dei quali non avvenga formazione di azzurrite, io non oserei asserire. È bensì vero che nei miei esperimenti ho veduto formarsi il minerale soltanto a temperatura fra i 75° e gli 85°, ma con altri metodi, come dissi, si è pure ottenuta azzurrite a temperatura ordinaria.

Per concludere, pur considerando la mia esperienza come un semplice tentativo di risolvere il problema propostomi, e perciò, pur andando molto cauti nell'applicarne i risultati ai fenomeni naturali, credo per altro si possa per ora ritenere probabile, che una delle condizioni necessarie per la formazione in natura dell'azzurrite sia la presenza di anidride carbonica e di un eccesso di carbonato rispetto al sale di rame; in altre parole, ad esempio, che la soluzione cuprica si trovi con un eccesso di carbonato acido di calcio,

come sto tentando di provare sperimentalmente con esperienze, che ho, preparate, e di cui darò conto se riusciranno felicemente.

È probabile anche che in natura, quando le soluzioni cupriche si trovano in contatto con dei calcari molto argillosi, la presenza dell'argilla influisca sulla formazione dell'azzurrite, facendo in modo che i sali di rame vengano a reagire molto lentamente e quindi in minima quantità; e per di più, mescolandosi intimamente col minerale mentre esso si forma, è probabile che ne impedisca, con la sua impermeabilità, l'ulteriore evoluzione in malachite. Con ciò si verrebbe ad ammettere come condizione necessaria per l'esistenza di un rilevante deposito di azzurrite la presenza di uno strato argilloso, nel quale si dovrebbe sempre trovare tale minerale, almeno quando è in grande quantità; tale condizione infatti si verifica a Chessy e al Castello di Bonvei. Non sono a mia disposizione gli elementi per conoscere, se anche nei giacimenti americani e australiani, dove pure si trova tale minerale in quantità rilevante, si verifichi tale condizione.

Per ultimo devo accennare ad una esperienza di F. Wibel [1], dai cui risultati detto autore trasse argomento per alcune considerazioni sulla formazione dell'azzurrite in natura. Egli espose per circa 24 ore ad una temperatura dai 150° ai 180° un tubo di vetro di Boemia contenente una soluzione poco concentrata di solfato di rame con frammenti di marmo, ottenendo dopo l'esperienza una patina verde di malachite sul marmo; lasciando in seguito il tubo chiuso a temperatura ordinaria per otto giorni, vide formarsi dei cristallini di gesso e una parte superficiale della malachite trasformarsi in azzurrite. Ne dedusse che si era formata azzurrite dalla malachite per assunzione di anidride carbonica e perdita d'acqua. Pur non negando la possibilità di una tale trasformazione (e citerò a questo proposito il fatto ricordato da Rogers [2] di antichissime monete cinesi con patina di malachite sopra la quale si era formata azzurrite) non credo che si possa, come fa il Wibel, generalizzare il fenomeno e ritenere che l'azzurrite si formi in natura per trasformazione di malachite, mentre i fenomeni di paragenesi e di pseudomorfosi fanno evidente nella maggior parte dei casi il passaggio inverso.

(1) Neues Jahrbuch f. Min. etc., 1873, pag. 242.
(2) Amer. Geologist, XXXI, 1903, pag. 43.

Geologia. — *Il miocene del Monte Titano nella Repubblica di San Marino.* Nota di BINDO NELLI, presentata dal Socio C. DE STEFANI.

Molti geologi si sono occupati della formazione calcarea del M. Titano, ed in questi ultimi anni specialmente il prof. Capellini, il quale ci offrì un'estesa bibliografia sulla regione (¹).

Le più varie opinioni sono state espresse intorno all'età di tale formazione, in base a studi stratigrafici e paleontologici, essendo stata riferita ora all'eocene, ora al miocene inferiore, anche recentemente, o medio, o superiore; per ciò non ho creduto inutile accingermi allo studio dei fossili del calcare del M. Titano, che si trovano nel Museo di Paleontologia degli Studi superiori di Firenze.

Furono raccolti dal compianto dott. Manzoni, da lui in parte studiati in un suo lavoro paleontologico e stratigrafico, nel quale conclude potersi ritenere la formazione calcarea del M. Titano appartenente al miocene inferiore ed all'eocene superiore (²).

Questi fossili sono molto abbondanti nella roccia costituente il M. Titano, che è un calcare compatto, principalmente costituito da *briozoi*, specialmente da una *Cellepora*, prima ritenuta un *Porites*. Questi briozoi colle loro colonie venivano ad avvolgere in una fitta maglia calcarea gli altri corpi d'origine organica cioè Molluschi, (fra i quali predominano in gran parte i *Pettini*) numerosi Echini e Foraminifere ed altri materiali inorganici, studiati anche recentemente dal Salmoiraghi (³), che venivano ad accumularsi nel fondo del mare. Dall'esame della roccia apparisce manifesta la mancanza assoluta delle *nullipore*.

La presenza poi di abbondanti rappresentanti del *Nekton*, di Cetacei (⁴) e di Squali; l'abbondanza degli Echini, i Brachiopodi ed i Pectinidi indicano una certa profondità di mare.

Se consideriamo poi l'aspetto litologico come la costituzione completamente organogenica della roccia, si riscontra una grande somiglianza coi cal-

(¹) G. Capellini, *Balenottera miocenica del Monte Titano, Repubblica di San Marino* (Mem. R. Acc. delle Sc. dell'Ist. di Bologna, 24 marzo 1901, pag. 25).

(²) A. Manzoni, *Il M. Titano* (*territorio della Repubblica di S. Marino*), *i suoi fossili, la sua età ed il suo modo d'origine* (Bull. d. R. Com. geol. d'Italia, pag. 5), 1873.

(³) Salmoiraghi F., *Osservazioni mineralogiche sul calcare miocenico di S. Marino* (M. Titano) (Rendiconti del R. Istituto Lombardo di sc. ecc., ser. II, vol. XXXVI, 1903).

(⁴) Vedi il cit. lav. del Capellini.

cari della Verna, di Uffogliano, della Pescia romana, delle Vene del Tevere, di Sasso di Simone, di Pietra Bismantova ecc., che come il M. Titano costituivano quelle scogliere a *briozoi* ed a Crinoidi del mare del miocene medio, che insieme al calcare di Acqui ed ai calcari equivalenti e coi calcari ad *Amphistegina* di Subiaco ed equivalenti si formavano nella plaga delle laminarie od a profondità alquanto maggiore.

Le specie fossili che trovansi nel calcare del M. Titano sono le seguenti:

Foraminiferi.

Frondicularia sp.
Orbulina universa D'Orb.
Globigerina sp.
Operculina cfr. *langhiana* Trabucco (elv.).
" *De Stefani* " (elv.), ritenute in addietro *Nummulites* (aq., elv.).
Miogypsina cfr. *irregularis* Michelotti?

Echinidi.

Cidaris avenionensis Desmoul. (langh., elv.).
" *melitensis* non Forbes auct. ital.
Psammechinus sp. n.
Clypeaster crassicostatus Ag. (langh., elv.).
" sp. n.
Scutella sp. n.
Echinolampas angulatas Mérian (langh., elv.).
" *plagiosomus* Ag. " " (an. sp. distinguenda).
Pliolampas Silvestrii Airaghi (langh.).
" sp. n.
Linthia Locardi Tourn. (langh., elv.).
" cfr. *Lorioli* Airaghi (olig.)?
Pericosmus cfr. *callosus* Manzoni (langh.).
" *pedemontanus* De Alessandri (elv.).
" cfr. *spatangoides* De Loriol (eoc., olig.)?
Spatangus Manzonii Simonelli (langh.).
Hypsospatangus Peroni Cotteau "
Eupatagus sp. n.
Eupatagus sp. n.?

Briozoari.

Cellepora sp., *Membranipara Eschara*, etc.

Brachiopodi.

Terebratula Costae Seguenza (langh., elv.).
" sp. ind.

ANELLIDI.

Serpula sp. n.

GASTEROPODI.

Cassis mammillaris Grat. (elv.).
" *miolaevigata* Sacco (langh., elv.).

LAMELLIBRANCHI.

Pecten persimpliculus Sacco = *Chlamys tauroperstriata* var. *persimplicula* Sacco (langh., elv.).
" *Northamptoni* Micht. (langh., elv.).
" *Haveri* " " "
" *scabrellus* Lk. (langh., elv., tort., mess., plioc., viv.).
" " var. *sanmarinensis* Fuchs.
" *Gentoni* Fontannes = *P. Celestini* (non Mayer) Fontanes = *Aequipecten multiscabrellus* Sacco (elv.).
" *Malvinae* Dub. (langh., elv., tort.).
" *revolutus* Micht. " " "
" *Fuchsi* Font. = *P. Manzonii* Fuchs = *P. cfr. subarcuatus* (Tourn.) Sacco (langh., elv., tort.).
" *longolaevis* Sacco = *P. cfr. nimius* (Font.) Fuchs = *P. substriatus* (non D'Orb.) Hörnes (pro parte) (langh., elv.).
" *Clarae* Viola. Specie notevole perchè già indicata nel calcare di Subiaco.
" *restitutensis* Fontannes = *P. latissimus* (non Brocchi) Fuchs = *Macrochlamys latissimus* var. *praecedens* Sacco (langh., elv.). Affine al *P. Ponzii* Meli, pliocenico.

Spondylus sp. n.
Ostrea digitalina Eichw. (langh., elv., tort., mess., plioc.
Venus miocenica Micht. (langh., elv., tort.).
" sp. ind.

VERTEBRATI. PESCI.

Oxyrhina Desorii Ag. (eoc., olig., langh., elv., tort., mess., plioc., viv.?).
Odontaspis contortidens Ag. (olig., langh., elv., tort., mess., plioc.).
Galeocerdo aduncus Ag. (eoc., olig., langh., elv., tort., mess., plioc.).
" *latidens* Ag. (eoc.?, olig., lang., tort., mess.?, plioc.?).
Carcharodon megalodon Ag. (langh., elv., tort., mess., plioc.).
Sargus Oweni Sismonda (langh., elv., tort., mess., plioc.).
Sphaerodus cinctus Ag. (olig., langh., elv., tort., mess., plioc.).

CETACEI.

Aulocetus sanmarinensis Capellini.

Ora se teniamo conto non solo della costituzione litologica del calcare ma principalmente dei fossili che sono appunto propri del miocene medio

e specialmente del langhiano e dell'elveziano, anzi di quest' ultimo sotto-piano, salvo qualche Echino attribuito al Langhiano, risulta sempre più all'evidenza che il calcare di S. Marino si è depositato in una zona intermedia fra quelle delle laminarie e quella coralligena. Esso corrisponde all'elveziano di Mayer, di mare alquanto profondo, quando a questo piano si dia un significato prettamente di facies litologica e paleontologica.

Se si volesse invece dare alle divisioni del miocene medio un significato strettamente cronologico si dovrebbe equiparare il calcare di S. Marino alla base del nostro miocene medio e per avventura all'aquitaniano quando però questo sotto-piano non fosse inteso nel senso di molti geologi francesi che lo attribuiscono all'Oligocene o Miocene inferiore. È però da notare che le stesse specie od almeno con leggere differenze che ancora non furono bene accertate, si trovano tanto nell'elveziano degli strati più alti del miocene medio italiano quanto in quelli più bassi, e ciò conforme all'opinione del De Stefani [1], che ritiene *elveziano*, *langhiano*, *tortoniano*, *messiniano primo* di Mayer, *zancleano* inf. di Seguenza come sinonimi e rappresentanti solo zone di diversa profondità. È però a considerare la presenza del *Pecten Clarae*, del *P. scabrellus* var. *sanmarinensis*, dello *Spondylus*, e forse di qualche Echino prossimo a specie oligoceniche, non ancora trovati negli strati più alti, e questi forse ci potranno dare un criterio per distinguere gli strati elveziani inferiori da quelli dell'elveziano superiore.

Per le cose dette la formazione calcarea del M. Titano, come stratigraficamente così anche paleontologicamente può riferirsi alla parte inferiore del miocene medio, non certo al miocene inferiore.

Biologia. — *Osservazioni sulla rigenerazione del cristallino* [2]. Nota del dott. Ruggero Pardo, presentata dal Socio B. Grassi.

Il primo autore che descrisse, seguendolo microscopicamente, il processo per cui la lente cristallina, dopo allontanata dall'occhio degli anfibi urodeli, si riproduce prendendo origine dall'iride, fu il nostro Colucci nel 1890. E questa priorità gli fu rivendicata dall'Emery con una sua Nota pubblicata nell'Anat. Anz. nel 1897, quando i lavori di Wolff (il quale non conosceva gli studî del Colucci) parvero dare a questo autore il merito della scoperta che meravigliò ed interessò vivamente il mondo scientifico. Pochi fatti furono, come questo, tema di vive discussioni e di polemiche: lavori piovvero specialmente in Germania ed in Inghilterra, e la polemica raggiunse il suo

[1] C. De Stefani, *Les terr. tert. sup. du bassin de la Médit.* (Extrait des Ann. de la Soc. géol. de Belge, I, t. XVIII, Mémoires, 1891), 1893.

[2] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Anatomia comparata dell'Università di Roma.

acme nelle discussioni dottissime di Wolff e di Fischel. Ancor oggi, per altro, l'essenza del fenomeno ci sfugge.

Su proposta del chiarissimo prof. B. Grassi mi sono occupato quest'anno, nel suo Laboratorio, dell'argomento.

1. *Ho voluto vedere anzitutto se la rigenerazione ha luogo anche dopo la nevrotomia ottica.* A tutta prima sembrerebbe ricerca oziosa. Lavori precedenti hanno infatti dimostrato che se al taglio del nervo ottico segue negli anfibi la distruzione della retina (la quale poi rigenera), il processo necrotico si arresta sempre alla « pars ciliaris retinae » quella appunto donde si origina la nuova lente. Ma recentissimi studi di Lewis e di Speman hanno dimostrato che nello sviluppo normale della lente dall'epidermide è necessaria l'influenza della parte nervosa dell'occhio, e mentre si potè rilevare che tutte le parti dell'ectoderma sono atte ad originare la lente, tanto che perfino l'ectoderma della « rana palustris » può essere sostituito da quello della « rana silvatica », lo stimolo della coppa ottica, e quindi del sistema nervoso, è indispensabile allo sviluppo della lente. Orbene in tritoni adulti cui avevo tagliato il nervo ottico, e tolto il cristallo, ho ottenuto costantemente la rigenerazione di quest'ultimo. Con ciò resta un dubbio: È questo fatto cioè in contraddizione con quanto avviene nel normale sviluppo della lente, oppure il nervo ottico tagliato ristabilisce una continuità di fibre, o, per meglio dire, rigenera? A questa delicata questione, cercherò di dare risposta in altro mio lavoro.

2. Per quanto abbia cercato nella letteratura, non vidi che alcun autore abbia voluto indagare *se il potere rigenerativo dell'iride si esaurisce con una prima rigenerazione.* Mi parve interessante osservarlo, ed a tale scopo operai alcuni tritoni adulti di asportazione della lente; aspettai alcuni mesi onde il nuovo cristallino si fosse staccato dall'iride, quindi tolsi questa seconda lente rigenerata, ed ho potuto ottenere in tutti i casi la formazione di una terza lente. Sto ora sistematicamente seguendo il processo, al doppio scopo di vedere quando il potere rigenerativo si arresti, e se vi sieno differenze nel decorso di queste nuove rigenerazioni che chiamerei per ora « *birigenerazioni* ».

3. La rigenerazione del cristallino dall'iride, per animali in via di formazione, si osservò anche negli embrioni di pollo, che a completo sviluppo perdono tale proprietà. Fino ad oggi non fu potuto ottenere in animali adulti, altro che negli anfibi urodeli. Negli altri animali, solo quando rimaneva nell'occhio una parte della lente, si veniva formando talora un tessuto simile al cristallino, che prendeva origine dai resti della sostanza lenticolare. Tutte le altre esperienze di rigenerazione del cristallino dopo totale allontanamento dello stesso, fallirono. Solo Röthig, in una trota giovane, ottenne dopo 31 giorni una piccola neoformazione simile a lente, e fu l'unico caso ottenuto in un certo numero di trote operate.

Io ho creduto opportuno di fare ricerche nei rettili, ed operai sopra la *lacerta viridis* ottenendo in due casi la rigenerazione della lente. Queste ricerche feci nei mesi caldi, e ciò può avere una certa importanza, perchè in questa stagione i processi rigenerativi si mostrano attivissimi in confronto dei mesi freddi.

Sembrami l'accertamento della possibilità di rigenerare la lente, anche per una specie di rettili adulti, di un certo interesse, perchè anzitutto dimostra non essere un semplice fatto peculiare per gli anfibi, ma anche verificabile in animali ad essi superiori, e, a differenza degli anfibi, esclusivamente adattati alla vita terrestre, come la *lacerta viridis* da me sottoposta all'esperimento.

Biologia. — *Enucleazione ed innesto del bulbo oculare nei tritoni* [1]. Nota preventiva del dott. Ruggero Pardo, presentata dal Socio B. Grassi.

Nel fare le mie esperienze sulla rigenerazione della lente nei tritoni, avevo avuto campo di osservare la grande resistenza di questi animali a tutte quelle cause che di solito producono la morte dei tessuti.

È noto a tutti che se ad un tritone si taglia la coda, essa rigenera, così la zampa, così il cristallino, ecc. Essi vivono mesi senza essere nutriti, e non in condizione di letargo, come succede per gli altri animali, ma nel pieno sviluppo di vitalità, ed anche in condizioni in cui, per dover riparare a perdite di sostanza, avrebbero ancor più bisogno di assimilazione. Resistentissimi, lottano con la morte in modo incredibile. Quando dovevo sacrificare questi animali, tagliavo loro la testa, facendola cadere nel liquido fissatore. Ebbene, per dieci, dodici minuti continuavano movimenti vivacissimi delle palpebre e della mandibola.

Avevo inoltre osservato, durante le surriferite ricerche, che il bulbo oculare riacquistava quasi totalmente il suo aspetto normale, anche allora che rimaneva aderente alla cavità orbitaria per pochi brandelli.

Il generoso sbrigliamento dei tessuti orbitari che largamente incidevo per assicurarmi che il nervo ottico fosse completamente tagliato [2], lasciava infatti ben scarse fonti di nutrizione al bulbo oculare, e solo con l'ammettere processi di neoformazione ed attecchimento dei diversi tessuti fra di loro, era spiegabile la persistenza di vita nell'occhio operato, che si poteva distinguere, dopo qualche tempo, dal normale soltanto per un lieve color opalino della cornea e talora per un leggero impicciolimento complessivo.

[1] Lavoro eseguito nel laboratorio di Anatomia Comparata della R. Università di Roma.

[2] Vedi la mia Nota sulla *Rigenerazione del cristallino*.

Questi fatti mi invogliarono a tentare un esperimento. Enucleai completamente il bulbo, e, dopo averlo tenuto qualche poco nell'ambiente esterno, ed essermi assicurato che fosse completamente estratto ed integro, lo riposi nell'orbita. Abbandonai quindi gli animali a sè, senza suture od altrimenti artificialmente obbligar l'occhio nella cavità sua naturale. Orbene, con alcune necessarie precauzioni, che esporrò nel lavoro esteso, son riuscito ad ottenere nella quasi totalità dei casi, l'attecchimento dell'occhio.

Devo soltanto avvertire che la distanza massima di tempo trascorso dall'operazione alle surriferite osservazioni, fu di tre mesi, tempo abbastanza lungo per pensare che i fatti accertati sieno duraturi, ciò che del resto mi sarà dato rilevare dalle esperienze in corso.

L'occhio dapprima è leggermente esoftalmico, la cornea si opaca, non mai peraltro in modo da non lasciar scorgere attraverso ad essa l' iride. Dopo un certo tempo, l'occhio torna nella sua posizione normale, la cornea si rischiara quasi completamente, e soltanto il colore leggermente opalino, cui ho prima accennato, resta a distinguere questo dall'occhio normale.

Talora, come dissi, si osserva un complessivo lieve impicciolimento del bulbo oculare. Già il fatto di un bulbo oculare tolto dalla sua cavità dopo essere liberato da ogni aderenza, sì che esso non abbia tessuti adesi oltre le naturali membrane, e poi riposto nell'orbita senza suture, ma contenutovi soltanto dalla pressione delle palpebre e che, lungi dal necrotizzarsi, attecchisce come un innesto di tessuto semplice, e vive, è cosa biologicamente assai interessante.

Ma v'ha di più. Sono riuscito a sostituire l'occhio di un tritone con l'occhio di un altro, e se si bada a che il volume dell'organo innestato non sia maggiore della cavità che deve riceverlo, l'attecchimento si può anche in questo caso ottenere con esito ugualmente buono.

Anche un occhio destro si può sostituire col sinistro, ma nei pochi casi da me osservati, l'esito fu meno brillante e l'occhio rimase leggermente esoftalmico o un poco spostato, non corrispondendo il suo asse antero posteriore a quello dell'altro normale.

Non dubito che ulteriori esperienze mi condurranno anche in ciò a un esito soddisfacente.

Ricerche preliminari circa la sensibilità alla luce, mi fan credere che l'occhio innestato risenta quest'azione; dico — mi fan credere — perchè essendovi in questi animali anche una sensibilità cutanea alla luce, bisogna andar cauti nel trarre le conclusioni, e ripetere le esperienze in modo molto esatto e con mezzi adatti. Ciò che mi riprometto di fare con istrumenti ancor più delicati di quelli che fino ad oggi avevo a mia disposizione.

La sensibilità della cornea ho potuto rilevare che si ripristina.

Accennerò anche, sommariamente per ora, all'esame anatomico, dal quale risulta la cornea e la lente cristallina ritrovarsi dopo un certo tempo normalmente costituiti, l'iride e la coroide assai iperemiche. I muscoli dell'occhio

subiscono gravi alterazioni, ma si riattaccano rinnovandosi; si riformano quasi sempre i fornici.

Ed ora veniamo ad una parte che, per la sua delicatezza richiede tutta la nostra attenzione. Che avviene della retina e del nervo ottico?

Ansitutto, tre mesi dopo l'operazione (distanza massima di tempo a cui, come dissi, ho potuto esaminare gli animali da me operati) non bastano a dare un giudizio sulla stabilità di alcuni fatti, nè a permettere il completarsi di certi altri; secondariamente non fu abbastanza numeroso il materiale usato per generalizzare ancora i reperti. Io non voglio adunque avventare giudizii, nè esporre come regola ciò che può essere eccezione e viceversa, tuttavia, pur riserbandomi di trattare ampiamente la questione col riferire in una ventura pubblicazione i risultati degli studii che in proposito sto facendo, espongo i fatti fino ad ora osservati.

La retina si distrugge, ma poi si rigenera, cosa nota già per gli studî di Marchi e Graffini. Anche il moncone periferico del nervo si distrugge, ma in seguito ho ritrovato le fibre nervose ricchissime di cellule.

Il moncone centrale è in viva proliferazione. In un caso esaminato novanta giorni dopo l'operazione, i due monconi si erano riuniti; disgraziatamente essendo questo uno dei due primi animali operati, la fissazione (formolo) e la colorazione (emat. ed eos.) usate per averne una preparazione d'insieme, non mi permettono di dare giudizio sicuro sullo stato di queste fibre, che, pur avendo, a così grossolano esame, carattere di fibre normali, non si può dire se, ad un'osservazione più sottile coi metodi specifici, conserverebbero tale apparenza.

Non è solo il fatto del ritrovare il nervo continuo dopo averlo tagliato, che qui bisogna studiare, ma a questo fatto si riannodano le dibattute questioni sulla rigenerazione dei nervi: *le teorie sulla rigenerazione autogena* di cui son così forti sostenitori Bethe, Philipeaux, Vulpian ecc., e sulla *rigenerazione del moncone centrale* recentemente sostenuta e dimostrata dal Perroncito.

Fino ad oggi la rigenerazione del nervo ottico è negata o, per lo meno, non fu dimostrata. Ma in animali di tal specie, non furono, almeno a me non consta che siano state fatte, esperienze in tale senso. Ora l'esame microscopico ci mostra che in essi il nervo ottico si presenta sotto un aspetto peculiare e, cioè, anche nell'animale adulto vi è persistenza del canale centrale del nervo ottico, il quale adunque, allo stato di sua completa formazione, conserva il carattere che è proprio dei primi stadii di sviluppo del nervo stesso negli animali superiori. Ciò potrebbe fino un certo punto spiegare come esso possa presentare fatti di rigenerazione in confronto del nervo ottico di altri animali a questi superiori

Io non voglio avventare, come dissi, un giudizio decisivo, ma espongo i fatti come li ho osservati, riserbandomi di seguire il fenomeno con l'aiuto dei più fini metodi di ricerca dei quali oggi la tecnica istologica dispone e che, spero, mi permetteranno di venire a conclusioni sicure.

Patologia vegetale. — *La Typhula variabilis* R. *e il Mal dello Sclerozio della barbabietola da zucchero* [1]. Nota del dott. UGO BRIZI, presentata dal Socio G. CUBONI.

Il così detto *Mal dello Sclerozio* della barbabietola, che tanti danni arreca qua e là, saltuariamente in certe annate, alle culture di barbabietola da zucchero, non è stato fin qui sufficientemente studiato perchè la crittogama causa di tale malanno non è stata finora definita. Soltanto il Prillieux nel 1895, studiando bietole da zucchero malate provenienti dalla Spagna, sospettò che il micelio e gli sclerozi che vi rinvenne, dai quali non ottenne mai la forma perfetta che permettesse di definirli, per la loro grande somiglianza con quelle della *Typhula variabilis* Riess, dovessero appunto riferirsi a questa crittogama.

Dopo il Prillieux, i pochissimi che si occuparono di tale malattia si limitarono a descrivere e accennare i caratteri delle alterazioni e la costante presenza degli sclerozi, attribuendoli allo *Sclerotium semen*, nè alcuno riuscì ad ottenere lo sviluppo di forme fruttifere dagli sclerozii.

Avendo avuta negli ultimi due anni possibilità di avere abbondante materiale da studio dalla provincia di Cremona, in parte da me raccolto e in parte per mezzo del prof. Alessandro Brizi, sono riuscito ad ottenere la forma fungina perfetta che deve appunto attribuirsi, come bene aveva sospettato Prillieux, alla *Typhula variabilis* Riess, determinando così definitivamente l'agente patogeno di questa interessante e dannosa malattia.

Le barbabietole da zucchero colpite dalla malattia nel mese di agosto, presentavano, all'inizio, delle larghe chiazze nerastre in vicinanza del colletto, chiazze che poi si estendevano, quasi sempre, da un solo lato della radice tuberizzata.

Sezionando le porzioni che apparivano alterate, al microscopio era facile vedere, con le opportune e consuete norme di preparazione e colorazione, un abbondante micelio sottile, ialino septato, il quale attraversa in tutti i sensi gli elementi del parenchima corticale, perfora le pareti, penetra nelle cavità cellulari, nelle quali spesso si avvolge in forma di gomitolo.

Il contenuto cellulare per la presenza del micelio era profondamente disorganizzato, mentre le pareti diventavano brune. I tessuti così alterati perdendo la tensione, in conseguenza della perdita del turgore delle cellule invase, inflaccidivano, per cui la superficie esteriore della radice, in corrispondenza delle porzioni malate, si presentava depressa, senz'altro carattere apparente.

[1] Dal Laboratorio di Patologia Vegetale della R. Scuola Sup. di Agric. Milano. Dicembre, 1906.

In seguito però, se le radici venivano tenute in ambiente caldo ed umido, il micelio si rendeva apparente anche all'esterno dei tessuti invasi, sotto forma di una sottile tela, simile a quella di un ragno, bianco-argentea, costituita da un intreccio, dapprima lasso, di fili di micelio a caratteri identici a quelli riscontrati nell'interno dei tessuti, poi a mano a mano più fitto, finchè diventa un vero feltro miceliare, fioccoso, bianco-argentino splendente.

La presenza del feltro fioccoso e argentino è assai evidente anche quando si estraggano dal suolo le barbabietole nelle quali la malattia è in istato avanzato. In tal caso l'intera radice tuberizzata e le radici laterali sono totalmente avvolte in una rete miceliare.

Sul bianco micelio ben presto appariscono dei piccoli grumi bianchissimi, costituiti da intreccio fittissimo di micelio che si avvolge a forma di gomitolo tondeggiante, dando così inizio alla formazione degli sclerozii, i quali ben presto assumono una forma determinata, sferica o sferoidale ed un colore rossastro o biondo, che talvolta rimane tale, e qualche altra volta diviene bruno cuoio o nerastro.

Questi sclerozii si producono in gran numero, tantochè non è difficile trovare delle barbabietole fortemente invase dal fungo, che sono tutte disseminate alla superficie di numerosi sclerozii, talvolta raggruppati in quantità considerevole, assai somiglianti a semi di piante diverse.

I più piccoli rassomigliano perfettamente ai semi del trifoglio ladino, soltanto che non sono perfettamente lisci, ma a superficie leggermente rugosa, altri somigliano a semi di ravizzone o di colza, e i più grossi a quelli della senape.

Frattanto la barbabietola, invasa sempre più dal micelio, viene totalmente disorganizzata per l'azione del micelio medesimo, e si trasforma in un ammasso putrido, dal quale è facile isolare a migliaia i piccoli sclerozii.

Questi ultimi sono costituiti da un lasso tessuto di filamenti intrecciati, i quali alla periferia formano una corteccia dura, resistentissima anche agli acidi diluiti.

Sembrandomi assai strano che gli sclerozii non dovessero dare alcuna forma fruttifera, ho tentato in molti modi di provocarne l'attività germinativa.

Anzitutto ho ottenuti gli sclerozii sviluppati in culture pure, portando piccole porzioni di micelio su fette di barbabietola cotta, sulle quali, in termostato alla temperatura di 26°-28°, cresce rigogliosamente, coprendo in poche ore il substrato di una frangia argentea. Diminuendo improvvisamente la temperatura fino a 18°, rapidamente dal micelio hanno origine numerosissimi piccoli sclerozii in tutto simili, e nell'aspetto e nella struttura, a quelli che si sviluppano direttamente sulle barbabietole ammalate.

Isolati i numerosi sclerozii così ottenuti e collocati su sabbia silicea umida, resa sterile, e in capsula di vetro sterile, e inumidito pure con acqua

sterile addizionata con un po' di saccarosio e peptone Witte, ho tentato di eccitare artificialmente la produzione dei corpi fruttiferi degli sclerozii, innalzando la temperatura e tenendoli costantemente in termostato, al buio, a circa 30° per molti giorni. Nessuno degli sclerozii germinò mai, per quante volte ripetessi la prova in tali condizioni. Alcuni si spaccarono sviluppando intorno una rosetta di micelio, che si estendeva più o meno rapidamente a seconda della ricchezza nutritiva del substrato, ma non più oltre di così.

Uguale insuccesso ottenni cimentando nello stesso modo gli sclerozii presi direttamente sulle barbabietole malate, da me stesso raccolte a Cremona e lasciate in laboratorio alla temperatura dell'ambiente. Neppure germinarono per quanto cercassi di variare fortemente le condizioni di luce, di temperatura, ecc., tanto che finii collo abbandonare quasi l'impresa.

Per conservare però vivente il fungo per ulteriori ricerche, continuai regolarmente i trapianti di coltura del micelio su fette di barbabietola cotta, per circa quattro mesi consecutivamente, operando il passaggio, sempre tenendo le colture a temperatura costante (20°-22°) in termostato durante tutto l'inverno circa una volta ogni dieci o dodici giorni.

Nel mese di febbraio, distratto da altri studî, abbandonai le colture in termostato, dove in quell'epoca per altre ricerche tenni una temperatura costante di 28°-30°, per oltre un mese, dopo il quale periodo trovai le fette di barbabietola, disseccate e fittamente coperte di piccoli sclerozii simili in tutto a quelli descritti, alcuni dei quali avevano prodotta la desiderata forma fruttifera, fin qui completamente ignota.

Da alcuni dei piccoli sclerozii si era sviluppato un sottîle peduncolo lungo da 2 cm. a 2 cm. e mezzo, portante all'estremità un rigonfiamento a forma di clava perfettamente simile a quello descritto e figurato da Brefeld (1) per la *Typhula variabilis*, colla differenza che quasi tutti gli stipiti portanti il frutto claviforme, anzichè essere semplici come quelli figurati da Brefeld, erano due o tre volte ramificati, e ciascuno dei singoli rami portava, a sua volta, un corpo fruttifero, come del resto accenna anche Winter (2).

Provai allora a collocare in termostato, alle stesse condizioni, su fette di barbabietola cotta, gli sclerozii che quattro mesi prima avevo presi direttamente dalle barbabietole infette e che avevo conservati chiusi in vaso di vetro.

Dopo circa un mese alcuni, pochissimi invero, degli sclerozii, avevano riprodotta la stessa forma fungina anzi descritta, che invano avevo cercato di ottenere qualche mese prima. Ciò si deve senza dubbio al fatto, come poi successive prove mi hanno dimostrato meglio, che gli sclerozii appena prodotti non sono capaci di germinare per dar luogo alla forma fruttifera per-

(1) *Botanische Untersuchungen über Schimmilpilze* Hf. III, 1877, pag. 182, tab. VIII, figg. 1-3.

(2) *Die Pilze,* 1° Abth., pag. 301 (in Rabenhorst's Kryptogamen Flora, 1 Bd., 1884.

fetta, e che occorrono parecchi mesi, da quattro a sei, perchè, probabilmente, si completi la loro maturazione fisiologica, in modo perfettamente analogo a quanto accade per le forme ibernanti di molti funghi come oospore, teleutospore, ecc., le quali, appena costituite, non sono germinabili, e come del resto si verifica in molti semi di piante fanerogame.

Ciò spiega l'insuccesso delle prime colture, e di quelle che ebbi occasione di fare molti anni fa, sin dal 1894, a Roma.

Gli sclerozii inoltre non producono i corpi fruttiferi se non a temperatura molto elevata, e vicina ai 30°, il che probabilmente può spiegare perchè la malattia si presenti sempre nel caldo estate e attacchi perciò soltanto le barbabietole già adulte, manifestando i suoi effetti appunto sul finire di agosto, e manchi completamente quando le barbabietole sono giovanissime. Ciò forse anche spiega la ragione per cui la malattia finora è nota solo nei paesi del mezzogiorno ed è sconosciuta nelle regioni nordiche.

Inoltre la fruttificazione avviene soltanto, a quanto sembra dalle prove comparative fatte, o almeno preferibilmente, nell'assenza di luce, giacchè gli sclerozii, collocati al buio, produssero la forma fruttifera descritta, quelli invece tenuti nelle stesse condizioni, ma in una stufetta di germinazione colle pareti anteriori di vetro e in modo da dar passaggio ad abbondante luce diffusa, non ne produssero affatto.

* * *

La germinazione dello sclerozio avviene per rottura dello straterello di ife cuticularizzate che formano la corteccia dello sclerozio stesso, e da tale rottura fuoriesce un fascetto di ife che si innalzano, più o meno erette, in modo da formare il sottile stipite, mentre altre ife isolate irraggiano alla base, si distendono sopra lo sclerozio coprendolo come di una sottile ragnatela e finiscono col ramificarsi sul substrato nutritivo in modo da meritare il nome di rizoidi dato ad essi da Brefeld (loc. cit.).

Il fascio di ife che diviene poi stipite, alla base di color biancastro e alla estremità violaceo, si allunga rapidamente e, il più delle volte, si ramifica subito in due o tre rametti dei quali uno conserva, in generale, dimensioni alquanto superiori e sul quale si differenzia più presto l'ingrossamento a clava su cui si sviluppa poi l'imenio, di un color gialliccio, o talvolta anche violaceo, d'aspetto ceroso.

I basidî sono corti, fitti, ramificati a rami più o meno varicosi, e clavati alla estremità dove portano due, tre o, più generalmente, quattro basidiospore, attaccate ai relativi sterigmi, brevissimi.

Le basidiospore germinano in modo assai facile e rapido, alla temperatura di 30° su decotto di radici di bietola filtrato e gelatinizzato al 15 % con aggiunta una piccola quantità di Agar.

Dànno origine ad un micelio bianco fioccoso, perfettamente simile a quello che trovasi sulle bietole malate, che invade ben presto tutto il substrato producendo direttamente i consueti piccoli sclerozii, appena la potenzialità nutritiva del substrato va esaurendosi.

Ho voluto poi fare delle prove per valutare l'azione patogena del fungo, partendo dal micelio nato dalle basidiospore.

Vista la facilità colla quale dalle barbabietole ammalate si può comunicare la malattia a bietole sane, soltanto collocando una porzione di tessuto infetto e ricco di micelio a contatto con la radice sana, ho provato lo stesso metodo col micelio in cultura pura ottenuto direttamente dalle basi diospore.

Su radici sanissime di bietola, a lungo lasciate in acqua corrente, liberate da ogni residuo di terriccio e ben lavate più volte con soluzione di formolo, collocavo, nelle condizioni opportune, delle piccole porzioni di substrato culturale con micelio in rigogliosa vegetazione, ottenuto dalla germinazione delle basidiospore, in punti diversi, presso al colletto, o sulla parte più grossa, od anche sulla porzione assottigliata del fittone.

Operando in tal modo e in tali condizioni l'infezione o non riusciva, od era tenuissima. Di dieci barbabietole da zucchero sperimentate, appena su tre, in corrispondenza della infezione praticata al colletto, vi fu evidente e spontanea, per quanto lenta, penetrazione del micelio attraverso lo strato sugheroso, ma i tessuti invasi non si putrefecero quasi affatto e la lesione rimase localizzata, per quanto le radici in esperimento fossero tenute in condizioni favorevoli allo sviluppo del fungo.

Ripetei più tardi la prova di infezione pensando di servirmi del micelio stesso, nato bensì da basidiospore, ma che aveva subìti successivi numerosi trapianti su fette di barbabietola o di carota cotte, ed ottenni risultati più decisivi.

Infatti il micelio, riprodotto e continuato per uno spazio di tempo di circa un mese, obbligandolo alla vita saprofitica su bietole cotte, si mostrò di una virulenza grandissima. Collocando dei pezzetti di bietola cotta invasi dal micelio, sopra bietole intere e sane, col metodo accennato più sopra, in capo a tre giorni alla temperatura di 26°-28° il micelio aveva perforato, nettamente, come era facile persuadersene coll'esame microscopico, lo strato sugheroso e aveva invaso i tessuti del parenchima corticale.

Una sola infezione bastava perchè l'intera radice, tenuta in termostato, venisse a poco a poco violentemente e interamente invasa dal micelio che sviluppavasi rapidamente all'interno e all'esterno, tanto da ridurre in otto o dieci giorni tutta la radice in completo stato di putrefazione per cancrena umida, con abbondante formazione, all'esterno, di sclerozii.

Il micelio che vive benissimo come aerobio fin che trovasi all'aria, si adatta senza dubbio alla vita anaerobia nell'interno dei tessuti della barbabietola e, probabilmente, a intensi fenomeni di respirazione intramolecolare

si deve il rapido disorganizzarsi dei tessuti. Infatti, comprimendo al torchio alcune delle barbabietole infettate artificialmente, in istato di non avanzata decomposizione, a nessun altro microrganismo dovuta se non al micelio della *Typhula*, raccogliendo il succo, diluendolo in quattro volumi di acqua distillata, poi filtrandolo accuratamente e sottoponendolo alla distillazione, era facile, con la reazione del iodio e idrato potassico, ottenere nel distillato la caratteristica formazione di iodoformio, denotante la presenza di alcool.

Riservandomi di pubblicare in seguito altri particolari biologici relativi al fungo, e in particolar modo circa l' importanza delle forme *oidiiformi* del micelio accennate da Brefeld (l. c.), ed i risultati di altri esperimenti in corso relativi a questa singolare malattia, ho creduto utile esporre queste poche ricerche interessanti, soprattutto perchè hanno chiarita senza dubbio l'origine di questa controversa malattia di una sì importante coltura, determinandone la causa efficiente in un fungo dell'ordine dei Clavariei, la *Typhula variabilis* Riees, e completando il suo ciclo di sviluppo.

Dimostrarono le prove accennate, oltre alla proprietà che hanno gli sclerozii di non essere germinabili se non dopo lungo tempo da che sono prodotti, e che ciò non ostante non sono germinabili se non al buio e a circa 28°-30°, anche il potere altamente patogeno del micelio di tale fungo, il quale è capace di penetrare, spontaneamente, in tessuti sani e senza precedente soluzione di continuità dei tegumenti, secernendo probabilmente qualche enzima idrolizzante. Un altro fatto importante hanno pure posto in luce, quale è quello della maggiore virulenza del potere patogeno del micelio stesso, infinitamente maggiore, quando per un certo tempo abbia vissuto vita puramente saprofitica, analogamente a quanto accade in alcune *Sclerotinie* ed in alcune *Ustilaginee*.

Questo comportarsi del micelio del fungo può spiegare perchè la malattia, come risulta dai dati raccolti e da diligente inchiesta fatta e da notizie che da molti anni possiedo su tale malattia, che ebbi occasione di conoscere e studiare fin dal 1894 e nel 1896 nei dintorni di Roma, si abbia preferibilmente, in terreni destinati la prima volta a coltura della barbabietola oppure anche in tutti quelli largamente provvisti di sostanza organica, la quale può mantenere senza dubbio a lungo il micelio allo stadio di vita saprofitica, e perciò più virulento quando trovi l'opportunità di divenire parassita.

Non è perciò improbabile che la malattia stessa si possa rendere meno temibile coll'uso di concimi minerali e di ammendamenti calcari, i quali senza dubbio giovano nel senso che limitava la quantità di sostanza organica, o ne rendono più spedita la decomposizione e quindi creano, in entrambi i casi, un ambiente meno favorevole alla vita saprofitaria del micelio della *Typhula variabilis* R.

PERSONALE ACCADEMICO

Il Presidente Blaserna partecipa all'Accademia i ringraziamenti inviati per le loro recenti nomine, dai Corrispondenti Bottazzi, Enriques, e dal Socio straniero Fischer.

Lo stesso Presidente richiama l'attenzione dei Soci sul fatto che i due italiani, cui fu conferito il premio Nobel, appartengono entrambi all'Accademia; e quest'ultima delibera con voto unanime di esprimere ai Soci premiati, senatori Carducci e Golgi, le più vive felicitazioni. L'Accademia stabilisce ancora di farsi rappresentare alle onoranze che prossimamente saranno tributate in Milano al Socio senatore Colombo, in occasione del 50° anno del suo insegnamento.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario Millosevich presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle mandate dal Corrisp. Enriques e dal Socio straniero Reye; dai professori Jadanza e Brian; e un volume intitolato *Manual of the New Zeland Flora*, dono del Ministero neozelandese dell'Istruzione.

CORRISPONDENZA

Il Presidente Blaserna dà comunicazione del seguente telegramma fatto inviare da S. M. la Regina Madre all'Accademia, in ringraziamento degli auguri pervenuti a S. M. in occasione del suo genetliaco dall'Accademia stessa.

Presidente Reale Accademia Lincei — Roma

S. M. la Regina Madre vivamente ringrazia Lei e cotesto alto Consesso, dei garbatissimi omaggi di devozione e di augurio.

La Dama d'Onore: M.sa Di Villamarina.

Il Presidente presenta poscia una medaglia inviata in dono dalla Società filosofica americana di Filadelfia, e coniata in occasione del 200° anniversario della nascita di Beniamino Franklin.

Il Segretario Millosevich dà conto della corrispondenza relativa al cambio degli Atti.

Ringraziano per le pubblicazioni ricevute:

L'Accademia di Scienze Mediche e Naturali di Ferrara; la R. Accademia delle scienze di Lisbona; la R. Accademia delle scienze di Nuova York; le Società Reali di Londra e di Vittoria; le Società geologiche di Manchester, di Sydney e di Washington; la Società di scienze naturali di Basilea; i Musei di storia naturale di Bruxelles, di Amburgo e di Nuova York; la Società zoologica di Tokyo; gli Osservatorî di San Fernando e di Cambridge Mass.; la Biblioteca Reale di Berlino; le Università di St. Louis e di Upsala; la Scuola politecnica di Zurigo.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA
presentate nella seduta del 2 dicembre 1906.

ACHIARDI G. (D'). — Le cave di Tormalina dell'Isola d'Elba (dalla Rass. Miner. e della Ind. Chimica, XXV, 2). Torino, 1906. 8°.

ACHIARDI H. (D'). — Zeoliti del filone della Speranza presso S. Piero in Campo (Elba) (dagli Atti della Soc. Toscana di Sc. Nat. di Pisa, XXII). Pisa, 1906.

AGAMENNONE G. — Le riunioni di Francoforte s. M. nell'ottobre 1904 e la III^a Conferenza sismologica internazionale tenuta a Berlino, agosto 1906. Modena, 1906. 8°.

Agricoltura Belga (Cenni sull') e la sua partecipazione all'esposizione di Milano nel 1906. Livorno, 1906. 8°.

ALVISI P. — Rocce a Spinello dell'Isola d'Elba. Pisa, 1906.

AMODEO F. — Nuova analisi del trattato delle coniche di Gérard Desargues e cenni su J. B. Chaveau. (dai Rend. della R. Acc. della Sc. Fis. e Mat. di Napoli). Napoli, 1906. 8°.

BEEKMAM E. H. M. — Geschiedenis der systematische Mineralogie. S. Gravenhage, 1906. 8°.

BERLESE R. e PAOLI G. — Serie maschile della « Pollinia Pollinii » Costa (dal Redia, III, 2). Firenze, 1906. 8°.

BRUTTINI A. e VACCARI L. — Inchiesta sui Giardini alpini in relazione al miglioramento della Flora foraggera delle montagne. Relazione (Società degli Agricoltori Ital.). Roma, 1906, 8°.

CHANTRE E. — — Aperçu géographique de la Région Lyonnaise. Orographie, Géologie, Anthropologie. (Assoc. franç. pour l'avancement des sciences. Congrès de Lyon 1906). Lyon, 1906. 4°.

CHANTRE E. et SAVOYE C. — Le Département du Jura préhistorique. Répertoire et Carte paléoethnologique. (Compt. rend. de l'Assoc. Franç. pour l'avanc. des sciences. Congrès de Grenoble, 1904). Paris, s. a. 8°.

CIRERA R. — Notice sur l'Observatoire et sur quelques observations de l'éclipse du 30 août 1905. (Mém. de l'Observ. de l'Ebre, n. 1). Barcelone, 1906. 4°.

DONDER Th. (DE). — Sur les fonctions de Volterra et les invariants intégraux. (du Bull. de l'Acad. royale de Belgique. Cl. de sciences, n. 6). Bruxelles, 1906. 8°.

DUHEM P. — Les origines de la statique (Les sources des Théories physiques) Tome II. Paris, 1906. 8°.

FACCIN D. F. — Risultati delle osservazioni astronomiche fatte a Palma di Majorca (Isole Baleari) durante l'ecclisse totale di sole del 30 ag. 1905. (Dalla Rivista di Fsica Mat. e sc. nat. Pavia, anno VII, n. 79). Pavia, 1906. 8°.

GEIGEL R. — Die akustische Leistung von Communicationsröhren und Stethoskopen. (Separatabd. aus Virchow's Archiv für pathol. Anatomie n. 140 B. 1895). Berlin. s. a. 8°.

GEIGEL R. — Untersuchungen über die Mechanik der Expectoration. (Separatabd. aus Virchow's Archiv. für pathol. Anat. n. 161 B. 1906). Berlin, s. a. 8°.

GEIGEL R. — Die Entstehung der Geräusche in Herz und Gefassen. (Separatabd. aus Virchow's Archiv. für pathol. Anat. n. 140 Bd. 1895). Berlin, s. a. 8°.

GEIGEL S. — Entstehung und Zahl der normalen-Herztöne. (Separatabd. aus Virchow's Archiv. für pathol. Anat. 141 Bd. 1895). Berlin, s. a. 8°.

GEIGEL R. — Der erste Herzton. (Separatabd. aus der Münchener med. Wochenschrift. n. 17, 1906). s. l., 1906. 8°.

GEIGEL R. — Die Rolle des Liquor cere-

bralis bei der Circulation im Schädel. Bonn, 1905. 8°.

Geigel R. — Die Circulation im Gehirn und ihre Störungen. II. Die Mechanik des apoplectischen Insults bei Embolie. (Separatabd. aus Virchow's Arch. für path. Anat. 121 Bd. 1890), Berlin, s. a. 8°.

Geigel R. — Ein hydrodynamisches Problem und seine Anvendung auf den Kreislauf, speciell in Gehirn. (Separatabd. aus Virchow's Archiv. für pathol. Anat. 174 Bd. 1903). Berlin, s. a. 8°.

Geigel R. — Haben die Gehirngefässe ein constanten Volumen? (Separatabd. aus dem Archiv, für die ges. Physiol. Bd. 105). Bonn, 1904. 8°.

Guccia G. B. — Sopra una nuova espressione dell'ordine e della classe di una nuova curva gobba algebrica. (Dai Rend. del Circolo Mat. di Palermo, XXI, 1906). Palermo, 1906. 8°.

Guccia G. B. — Un théorème sur les courbes algébriques planes d'ordre n. Paris, 1906, 4°.

Guercio G. (Del). — Intorno a tre specie rare di Mizozilini italiani e alle diverse Galle prodotte da vari Afridi sul Populus Nigra. (Dal Rodia, vol. III, 2). Firenze, 1906.

Iadanza N. — Teoria dei canocchiali esposta secondo il metodo di Gauss. 2. ed. Torino, 1906. 8°.

Kapteyn J. C. — Plan of selected Areas. (Published by the Astrom. Laboratory at Groningen). Groningen, 1906. 8°.

Largaiolli V. — Ricerche biolimnologiche sui Laghi Trentini. 2. Lago di Terlago (dagli Atti dell'Accad. Veneto-trentino-istriana, cl. I, vol. III, f. 1). Padova, 1906. 8°.

Lebon E. — Sobre el número de números primos, desde 1 hasta n (de la Gaceta de Matem. III, 9. 10, 11, 12). Madrid, s. a. 8°.

Lebon E. — Sur la construction d'une table de caractéristiques relatives à la base 30.030 des facteurs premiers d'un nombre inférieur à 901, 800, 900 (du Bull. de la Soc. Philomathique de Paris, VIII, 3). Paris, 1906. 8°.

Lebon E. — Theory and construction of tables for the rapid determination of the prime factors of a number (from the Bull. of the Amer. Math. Soc. New York, vol. XIII, 2). New York, 1906. 8°.

Lockyer N. e Baxandall F. E. — Some Stars with Peculiar Spectra (from the Proceedings of the R. Society London, vol. 77). London, 1906. 8°.

Lockyer N. — Tables of Wave-Lengths of enhaused lines. Compiled from investigations made at the Solar Physics Observatory Sout Kensington unter the direction of N. Lockyer. London, 1906, 4°.

Manasse. E. — Sopra le zeoliti di alcune rocce basaltiche della Colonia Eritrea. Pisa, 1906. 8°.

Meli. — Escursioni geologiche eseguite con gli Allievi ingegneri della R. Scuola di Applicazione di Roma nell'anno scolastico 1905-06. Cenni di relazione. Roma, 1906. 8°.

Meyer M. — Die Blinddarmentzündung, ihre Entstehung, Verhütung und Behandlung nach neueren Gesichtspunkten. München, 1906. 8°.

Meyer M. — Haarschwund und Glatze, ihre Verhütung, und Behandlung. 3 4. Auflage. München, 1906.

Moretti E. — Glaucoma secondario a lussazione spontanea del cristallino congenitamente ectopico (Annali di Ottalmologia, 1905). Pavia, 1905. 8°.

Moretti E. — L'iniezione di parafina fusa nella cura dell'entropion. Nota preventiva. Pavia, 1905. 8°.

Moretti E. — La via transpleurale nella cura delle lesioni violenti diaframmatiche. Contributo alla casuistica delle ferite toraco-diaframmatiche(dalla Clinica chirurgica, 1905). Milano, s. a. 8°.

Omori F. — Note on the San Francisco Earthquake of April 18, 1906 (Publ. of the Earthquake Invest. Committee etc. No. 21 App. II). Tokyto, 1806. 8°.

Palladino P. — Sur l'unité des forces et de la matière. Turin, 1906. 8°.

Pflüger E. — Die Ausführungsbestimmungen zum Reichsfleischbeschaugesetzt vom 30. Mai 1902, betreffend den Nachweis des Pferdefleisches, müssen schleunigst geändert werden (Separat. Abd. aus dem Archiv. für die ges. Physiologie Bd. 117) Bonn, 1906. 8°.

Pflüger E. — Eeine neue Methode der Glikogenanalyse (Separat. Abd. aus dem Archiv für die ges. Physiologie Bd. 114). Bonn, 1906. 8°.

Pflüger E. — Nochmals gegen die Ausfuhrungsbestimmungeu des Fleischbeschaugesetz vom 30. Mai 1902. (Separat. Abt. aus dem Archiv. für die ges Physiologie Bd. 113), Bonn, 1906. 8°.

Piolti G. — Sulla Breunnerite di Avigliana (Accad. R. delle Scienze di Torino, 1905-06). Torino, 1906. 8°.

Roccati A. — Microrganito con inclusi di Gneis del colle Brocan (Valle del Gesso delle Rovine) (Accad. R. delle scienze di Torino, 1905-06). Torino, 1906. 8°.

Roccati A. — Omfacite cromifera e Pirallolite ferrifera del lago Brocan. Valle del Gesso di Entraque (dal Boll. della Soc. Geol. Ital. XXIV, 2). Roma, 1905. 8°.

Raccati A. — Rodonite di Chiaves e di altre località delle valli di Lanzo. (Accad. R. delle scienze di Torino, 1905-06). Torino, 1906. 8°.

Sacco F. — Comptes rendus des excursions. Réonion extraord. de la Soc. Géol. de France en Italie Turin et à Gènes en 1906. (Extr. du Bull. de la Soc. géol. de France. 4. seris, tome V). Paris, 1806. 8°.

Sacco F. — Les étages et les faunes du Bassin Tertiaire du Piémont. (Extr. du Bull. de la Soc. géol. de France 4. série. tome V). Paris, 1906.

Sacco F. — La Galleria ferroviaria di Gattico. — Linea Santhià-Arona (dagli atti della Soc. Ital. di Scienze nat. XLV). Milano, 1906. 8°.

Sacco F. — Fenomeni di corrugamento negli schisti cristallini delle Alpi. (Accad. R. delle scienze di Torino, 1905-06). Torino, 1906. 8°.

Sacco F. — La questione eo-miocenica dello Appennino (dal Boll. della Soc. Geol. Ital., vol. XXV. f. I). Roma, 1906. 8°.

Sacco F. — La Regione Tortonese prima della comparsa dell'uomo (dal IX Boll. della Soc. per gli Studi di Storiad'Economia e d'Arte nel Tortonese). Tortona, 1906. 8°.

Sacco F. — Le sorgenti della Galleria ferroviaria del Colle di Tenda (dal Giornale di Geologia pratica, IV, I). Perugia, 1905. 8°.

Sacco F. = Sur la valeur stratigraphique des Lepydocyclina et des Miogypsina (Extr. du Bull. de la Soc. Géol. de France 4. série, t. V). Paris, 1906. 8°.

Silvestri F. — Descrizione di un nuovo genere di Rhipiphoridae (dal Rodia, III, 2). Firenze, 1906. 8°.

Silvestri F. — Note sui « Machilidae ». (dal Redia, III, 2). Firenze, 1906. 8°.

Söhngen N. L. — Het ontstaan en verdwijnen van Waterstof en methaan onder den invloed van het organische leven. Delft, 1906. 8°.

Tommasina Th. — Exposé de nouvelles expériences sur la radioactivité induite, avec quelques considérations théoriques (Extr. de la Revue Polytechn. n. 165-171, 1906, Genève). Genève, 1906. 4°.

Volante G. — Intorno alle condizioni igieniche e sanitarie in cui si svolsero i lavori della Galleria del Sempione, con prefazione del prof. L. Pugliani. Torino, 1906, 8°.

E. M.

PERSONALE ACCADEMICO

PRESENTAZIONE DI LIBRI

CORRISPONDENZA

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 2 dicembre 1906.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI.

(*Segue in terza pagina*)

(*) Questa Nota verrà pubblicata nel prossimo fascicolo.

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Pubblicazione bimensile. *Roma 16 dicembre 1906.* N. 12.

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 16 *dicembre* 1906.

Volume XV.° – Fascicolo 12°
e Indice del volume.

2° SEMESTRE.

ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

ESTRATTO DEL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 8 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei · qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto. è messa a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 16 dicembre 1906.

F. D'Ovidio Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Fisica. — *Calori specifici dei liquidi che si solidificano a temperature molto basse.* Nota del Corrispondente A. Battelli.

Fisica. — *Relazione fra la pressione osmotica e la tensione superficiale.* Nota del Corrisp. A. Battelli e A. Stefanini.

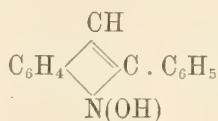
Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sopra l'ossifenilindolo.* Nota del Corrispondente A. Angeli e del dott. F. Angelico.

In una Nota pubblicata due anni or sono in questi Rendiconti [1] abbiamo accennato brevemente ad alcune esperienze che eseguimmo allo scopo di portare un nuovo contributo allo studio da noi intrapreso sopra alcuni derivati azotati dell'indolo e del pirrolo. Stabilito in modo rigoroso il comportamento di queste sostanze rispetto agli eteri degli acidi nitroso e nitrico, in presenza di alcoolato sodico o di sodio metallico, estendemmo le nostre ricerche agli ossiderivati e precisamente a quei composti nei quali l'atomo di idrogeno imminico è rimpiazzato dall'ossidrile. Il numero di queste sostanze è ancora scarso e talune sono anche di lunga e costosa preparazione;

[1] 1904, vol. XIII, 1° sem., pag. 255.

e perciò noi demmo, per ora, la preferenza all'ossifenilindolo, al quale secondo le esperienze di E. Fischer (¹) e nostre, con tutta probabilità spetta la struttura:

$$C_6H_4\langle\overset{CH}{\diamond}\rangle C.C_6H_5 \quad (\text{in basso: } N(OH))$$

Come tale fornisce facilmente un derivato benzoilico e per trattamento con ioduro di etile, in presenza di etilato sodico dà un olio, senza dubbio l'etere etilico, che per riscaldamento con alcool a 160° viene ridotto a fenilindolo. Come si vedrà più avanti, l'alcool reagisce da riducente anche sopra altre sostanze appartenenti a questo gruppo.

Rispetto ai nitriti alcoolici, il nitrosofenilindolo si comporta come gli ordinari indoli e perciò è necessario ammettere che in questo caso reagisca secondo la forma tautomera:

$$C_6H_4\langle\overset{CH}{\underset{N(OH)}{\diamond}}\rangle C.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_4\langle\overset{CH_2}{\underset{NO}{\diamond}}\rangle C.C_6H_5$$

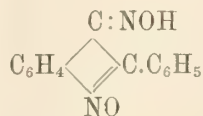
Benzoilderivato dell'ossifenilindolo. — Alla soluzione di gr. 1,5 di ossifenilindolo in piridina si aggiungono 3 gr. di cloruro di benzoile. L'indomani, per aggiunta di acqua, si separò una sostanza oleosa che lavata con acqua, dopo qualche tempo si rapprese in una massa cristallina. Purificata dall'alcool, si ottenne in cristalli bianchi che all'aria si colorano lievemente in roseo e che fondono a 100°.

Gr. 0,1698 di sostanza fornirono c. c. 6,8 di azoto a 22° ed a 749 mm. (corretta)

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{21}H_{15}NO_2$
N	4,57	4,47

Nitrosoossifenilindolo. — Alla soluzione alcoolica d'un atomo di sodio si aggiunse una molecola di ossifenilindolo e successivamente, raffreddando, una molecola di nitrito di amile. Il liquido assume tosto una colorazione rosso-bruna intensa e se la soluzione è abbastanza concentrata, si separa una massa cristallina aranciata, che è costituita dal sale sodico del nitrosoossifenilindolo:

$$C_6H_4\langle\overset{C:NOH}{\underset{NO}{\diamond}}\rangle C.C_6H_5$$

(¹) Berliner Berichte XXVIII, 586.

Dopo una notte di riposo, per aggiunta di acqua, si ottiene una soluzione intensamente colorata in bruno, dalla quale per azione di anidride carbonica o dell'acido acetico, si separa una polvere gialla costituita dal nitrosoderivato libero.

Raccolto su filtro, lavato con acqua e sciolto in alcool bollente, per raffreddamento si ha in pagliette splendenti di color giallo aranciato, che fondono con decomposizione a 240°. Alla stessa sostanza si perviene anche operando in soluzione acida (nitrito sodico ed acido acetico), ma in tal modo si ottiene un prodotto meno puro.

I gr. 0,2474 di sostanza fornirono gr. 0,6442 di CO_2 e gr. 0,1022 di H_2O.
II gr. 0,1346 di sostanza diedero c. c. 13,8 di azoto a 16° e 735 mm.

In 100 parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{14}H_{10}N_2O_2$
	I	II	
C	71,01	—	70,59
H	4,59	—	4,20
N	—	11,87	11,77

Il prodotto fornisce con tutta facilità i derivati acetilico, benzoilico ed etilico.

Acetilderivato. — Un grammo di nitrosoossifenilindolo venne sciolto a caldo in anidride acetica ed il liquido trattato con carbonato sodico fino a reazione alcalina. Si ottenne così un prodotto che dall'alcool si separa in aghetti gialli che fondono a 140°. Bollito con potassa caustica fornisce aldeide benzoica.

Gr. 0,1666 di sostanza diedero c. c. 14,3 di azoto a 15° e 754 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{21}H_{14}N_2O_2$
N	10,19	10,00

Benzoilderivato. — La soluzione del nitrosocomposto in idrato sodico venne trattata, nel solito modo, con cloruro di benzoile. Si separa una massa fioccosa, di colore aranciato, che purificata dall'alcool si presenta in aghi sottilissimi e di un bel color rosso. Fonde a 163° con decomposizione.

Gr. 0,1792 diedero c. c. 12,5 di azoto a 15° con e 747 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{21}H_{14}N_2O_3$
N	8,09	8,18

Etere etilico. — La soluzione alcoolica di gr. 0,2 di sodio e gr. 2,1 di nitrosoossifenilindolo venne trattata con gr. 1,6 di ioduro di etile e bollita a ricadere fino a reazione acida.

Distillato l'alcool, il residuo venne addizionato di acqua e la massa rosso-bruna che si è separata venne lavata dapprima con soluzione diluita di soda caustica e quindi purificata da etere petrolico bollente. Si ottiene così in cristalli aranciati che fondono a 96°.

Gr. 0,1568 di sostanza forniscono c. c. 14,5 di azoto a 16° e 747 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{14}N_2O_2$
N	10,70	10,52

Come si è prima accennato, per lo stesso trattamento, l'ossifenilindolo fornisce dapprima un olio, che senza dubbio rappresenta l'etere etilico, che per successivo riscaldamento con alcool assoluto a 160° viene ridotto a fenilindolo.

Gr. 0,1688 di sostanza diedero c. c. 10,7 di azoto a 21° e 719 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{11}N$
N	7,25	7,25

Riduzione del nitrosoossifenilindolo. — È caratteristica per il nitrosoossifenilindolo la facilità con la quale, sottoposto all'azione di moderati riducenti, perde un atomo di ossigeno per trasformarsi nell'ordinario nitrosofenilindolo.

Riduzione con alcool. — Grammi 2 di nitrosoossifenilindolo sospesi in alcool assoluto, vennero riscaldati in tubo chiuso per tre ore alla temperatura di 160°. Dopo raffreddamento si distilla l'alcool, che contiene aldeide acetica ed il residuo venne sciolto in potassa, bollito con carbone animale e precipitato con acido acetico. Si ottenne una polvere gialla che lavata con acqua e con alcool si mostrò identica al nitrosofenilindolo.

Gr. 0,1634 di sostanza diedero c. c. 17,7 di azoto a 21° e 752 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{10}N_2O$
N	12,44	12,61

Riduzione con idrossilammina. — Alla soluzione in soda caustica di gr. 2 di nitrosoossifenilindolo si aggiungono gr. 5 di cloridrato di idrossilammina ed il liquido limpido venne riscaldato all'ebollizione per circa sei ore. Venne in seguito precipitato con anidride carbonica e lavato il prodotto con acqua ed alcool. Fonde a 259° ed all'analisi si mostrò nitrosofenilindolo puro.

Gr. 0,1551 di sostanza diedero c. c. 16,8 di azoto a 16° e 752 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{10}N_2O$
N	12,70	12,61

Riduzione con idrazina. — Si operò come nel caso precedente, solamente invece di cloridrato di idrossilammina si impiegò solfato di idrazina. Anche in questo modo si arriva all'identico nitrosofenilindolo.

Gr. 0,1216 di sostanza fornirono c. c. 13,1 di azoto a 17° e 747 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{10}N_2O$
N	12,50	12,61

I riducenti più energici tolgono invece alla sostanza tutto l'ossigeno e la trasformano nel β-amminofenilindolo di E. Fischer; ciò dimostra che anche in questo caso il gruppo nitroso si trovava in posizione β.

Riduzione con zinco ed acido acetico. — Si disciolsero gr. 0,5 del nitrosoossifenilindolo in un miscuglio di alcool ed acido acetico e si aggiunse poco per volta polvere di zinco. Versando in acqua il liquido violetto, che presenta intensa fluorescenza azzurra, si separa una polvere cristallina che purificata dal benzolo fonde a 180° con decomposizione. È amminofenilindolo.

Gr. 0,1233 di sostanza diedero c. c. 13,9 di azoto a 15° e 748 mm.

In 100 parti:

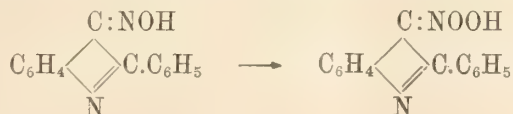
	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{12}N_2$
N	13,15	13,46

Allo stesso prodotto si arriva anche riducendo nell'identico modo l'etere etilico del nitrosoossifenilindolo.

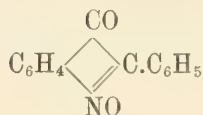
Riduzione con zinco e cloruro ammonico. — Alla soluzione alcoolica e bollente del nitrosoossifenilindolo si aggiunse una piccola quantità di cloruro ammonico e successivamente poco per volta polvere di zinco. Il liquido prima giallo divenne verdastro e finalmente incoloro. Separato per filtrazione lo zinco in eccesso si versa in acqua ed il prodotto, purificato nel solito modo, si riconobbe per amminofenilindolo. Venne caratterizzato trasformandolo nel diazocomposto da noi precedentemente descritto.

La soluzione ammoniacale del nitrosoossifenilindolo bollita a ricadere con solfuro ammonico fornisce del pari l'identico amminofenilindolo.

Ossidazione del nitrosoossifenilindolo. — Come abbiamo riferito in alcune precedenti comunicazioni, il nitrosofenilindolo per azione degli agenti ossidanti, facilmente si trasforma nel corrispondente nitroderivato:

$$C_6H_4\langle\genfrac{}{}{0pt}{}{C{:}NOH}{N}\rangle C.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_4\langle\genfrac{}{}{0pt}{}{C{:}NOOH}{N}\rangle C.C_6H_5$$

Sottoposto invece allo stesso trattamento, il nitrosoossifenilindolo perde un atomo di azoto, per dare un prodotto, i cui caratteri rassomigliano molto a

quelli degli ordinari chinoni, ed al quale con grande probabilità spetta la struttura:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\ \diamond\\ NO\end{matrix}C.C_6H_5$$

Alla soluzione bollente di 5 grammi di nitrosoosifenilindolo in acido acetico si aggiungono poco per volta grammi 1,5 di acido cromico. Si continua a bollire per circa un quarto d'ora.

Il liquido, che prima era giallo, mentre si sviluppano vapori rossi, andò acquistando una tinta rosso-bruna; versato in acqua si separarono fiocchi colorati in rosso intenso. Il prodotto venne raccolto su filtro, lavato con acqua, con soluzione diluitissima di potassa caustica e quindi di nuovo con acqua. Ricristallizzato dall'alcool bollente si ottenne in laminette splendenti, colorate in rosso che fondono a 186°.

Gr. 0,2352 di sostanza diedero c. c. 7,5 di azoto a 16° e 750 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_9NO_2$
N	6,46	6,28

Il nuovo composto, come si è detto, è colorato in scarlatto e la sua polvere rassomiglia al cinabro; è volatile, sublima in pagliette, viene trasportato dai vapori di benzolo, alcool, ecc., irrita fortemente le mucose, viene facilmente ridotto, e reagisce con l'idrossilammina. Come si vede, *possiede tutti i caratteri dei chinoni*. La formola proposta giustifica l'interessante comportamento di questa sostanza, la quale rappresenterebbe un chinone nel quale uno dei due gruppi

$$>CO$$

è stato rimpiazzato dal residuo

$$\gt NO$$

Azione dell'idrossilammina. — Il nuovo composto per azione di questo reattivo fornisce il nitrosofenilindolo; ciò dimostra che il carbonile dà l'ossima e che il residuo NO viene ridotto ad immino. Grammi due del prodotto sciolti in alcool vennero riscaldati a ricadere per circa un'ora con eccesso di cloridrato di idrossilammina, in presenza di potassa alcoolica. Dal liquido diluito con acqua, per azione dell'anidride carbonica, si separa il nitrosofenilindolo allo stato puro.

Gr. 0,0999 di sostanza fornirono c. c. 11,1 di azoto a 17° e 747 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{12}N_2O$
N	12,85	12,61

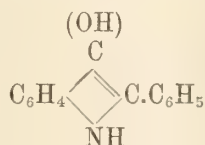
Riduzione con zinco ed acido acetico. — Il prodotto chinonico venne sciolto in alcool e sottoposto all'azione riducente della polvere di zinco in presenza di acido acetico, curando di raffreddare con ghiaccio. Il liquido venne in seguito versato in acqua, che determinò la separazione di una sostanza che raccolta su filtro, lavata con acqua, e purificata dal benzolo, si presenta in aghetti verdognoli. Fonde a 225°; colora in rosso una scheggia di abete bagnata con acido cloridrico e perciò bisogna ammettere che contenga ancora inalterato il nucleo indolico.

Gr. 0,0762 di sostanza diedero c. c. 4,5 di azoto alla temperatura di 16° e 752 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{11}NO$
N	6,89	6,69

È molto probabile che la sostanza sia il β-ossifenilindolo

$$C_6H_4 \langle \begin{matrix} C(OH) \\ NH \end{matrix} \rangle C.C_6H_5$$

ma la mancanza di prodotto non ci permise di sottoporla ad uno studio ulteriore.

Fisica matematica. — *Nuove osservazioni sul problema dell'induzione magnetica.* Nota del dott. Luciano Orlando, presentata dal Corrispondente T. Levi-Civita.

In un recente lavoro [1], noi abbiamo esposto un metodo per risolvere il problema dell'induzione magnetica in casi abbastanza generali; e siamo pervenuti a esprimere la soluzione con una serie convergente.

Nella presente Nota, che può dirsi condotta sugli stessi concetti ai quali quel lavoro s'informa, noi giungeremo ad una serie che converge *più rapidamente* dell'altra, e mostreremo, nel procedimento destinato a giungervi, un artifizio, che non è soltanto limitato al caso nel quale qui lo applichiamo.

Il nostro problema consiste nel trovare una soluzione comune alle due equazioni indefinite

$$W(x_0, y_0, z_0) + \varphi(x_0, y_0, z_0) - k \int \frac{d\varphi(x, y, z)}{dn} \frac{1}{r} d\sigma = 0, \tag{1}$$

$$\Delta_2 \varphi(x_0, y_0, z_0) = 0, \tag{2}$$

[1] *Sull'induzione magnetica.* Rend. dei Lincei, 2° sem. 1906.

valide in un campo S, di contorno σ. Circa il campo S faremo alcune restrizioni. Intanto avvertiamo che il punto x_0, y_0, z_0 è un polo assunto ad arbitrio nel campo S, poi ancora che il punto x, y, z percorre il contorno σ, e dista r dal polo. L'integrale in $d\sigma$, elemento di σ che intornia il punto x, y, z, è esteso a tutto σ. La funzione W è una funzione nota, e la funzione φ si vuole invece determinare: nella sua determinazione consiste la risoluzione del nostro problema. La lettera k denota una costante *positiva*, e ciò corrisponde al caso dei corpi *magnetici*; per la validità del precedente metodo e di questo, tale ipotesi non sarebbe strettamente necessaria. Le restrizioni che si fanno circa il campo S non sono molto notevoli, ma sono tuttavia alquanto maggiori di quelle che ammettevamo nel precedente lavoro. Qui ammettiamo che esista un numero R, tale che una sfera di raggio fisso R, disposta in modo da essere tangente al contorno σ, in un arbitrario punto, da opportuna banda, contenga sempre nel suo interno tutto il campo S. Tale campo dovrà essere *chiuso e convesso*: il precedente metodo era, invece, valido anche se alcuni pezzi della superficie σ appartenessero a superficie rigate, purchè la curvatura non fosse mai negativa ([1]).

La soluzione φ che noi cerchiamo è regolare in S, e supponiamo che possa determinarsi, più o meno facilmente, un numero Φ, tale da non essere mai superato dai valori di $|\varphi|$ sul contorno σ.

Noi abbiamo veduto, nel precedente lavoro sullo stesso tema, che un procedimento semplicissimo lascia dedurre da (1) e da (2) l'equazione

$$(3) \qquad \varphi(x_0, y_0, z_0) = -\frac{W(x_0, y_0, z_0)}{4\pi k + 1} + \frac{k}{4\pi k + 1} \int \varphi(x, y, z) \frac{d\frac{1}{r}}{dn} d\sigma .$$

Ora noi *supponiamo che esista almeno una soluzione comune alle due equazioni* (1) *e* (2), e metteremo sotto forma esplicita (sviluppo in serie convergente) una funzione φ, avente la qualità di essere *un'arbitraria soluzione della* (3). Con ciò verremo *ad un determinato sviluppo*, e conchiuderemo che *è unica la soluzione della* (3). Ma tutte le soluzioni comuni alle due equazioni (1) e (2) si trovano certamente fra quelle di un'equazione che ne è conseguenza, dunque rimarrà stabilito che unica è la soluzione, supposta esistente, delle due equazioni simultanee (1) e (2). Questo era anche il concetto che ci guidava nel precedente metodo: qui, per chiarezza, lo abbiamo esposto con queste poche parole.

Staccandoci ormai dal precedente lavoro, trasformeremo l'equazione (3), e scriveremo, invece della (3), l'equazione

$$(4) \qquad \varphi = C - \frac{W}{4\pi k + 1} + \frac{k}{4\pi k + 1} \int \left(\frac{d\frac{1}{r}}{dn} - \frac{1}{4R^2} \right) \varphi \, d\sigma ,$$

([1]) Restrizioni analoghe a quelle che si fanno nella presente Nota si fanno anche nel mio lavoro *Sull'integrazione della Δ_2 in un campo chiuso e convesso.* Rend. Circ. matem. di Palermo, 1906.

la quale se ne ricava aggiungendo e togliendo la costante (non nota)

$$C = \frac{k}{4\pi k + 1} \int \frac{\varphi}{4R^2} d\sigma . \tag{5}$$

La grandezza costante R si assume, per vantaggio della pratica, più piccola che sia possibile, compatibilmente colla forma di σ.

Intanto l'espressione

$$\left(\frac{d\frac{1}{r}}{dn} - \frac{1}{4R^2} \right) d\sigma$$

è la differenza di due *angoli visuali* elementari, uno secondo il quale si vede $d\sigma$ dal polo x_0, y_0, z_0 (interno, come ogni altro punto di S, alla sfera di raggio R, tangente in $d\sigma$), l'altro secondo il quale si vede $d\sigma$ dal punto che, su questa sfera, è diametralmente opposto a $d\sigma$. Questa differenza, dunque, *non è mai negativa.* Ma la relazione, valida per un arbitrario polo x_0, y_0, z_0, interno a S o anche assunto sul contorno di S,

$$\int \frac{d\frac{1}{r}}{dn} d\sigma \leqq 4\pi ,$$

insieme coll'altra

$$\int \frac{d\sigma}{4R^2} = \frac{\sigma}{4R^2} ,$$

dove σ denota l'area del contorno, lascia scrivere

$$\int \left(\frac{d\frac{1}{r}}{dn} - \frac{1}{4R^2} \right) d\sigma = 4\pi\alpha_1 \ , \quad \left| \int \left(\frac{d\frac{1}{r}}{dn} - \frac{1}{4R^2} \right) \varphi \, d\sigma \right| \leqq 4\pi\Phi\alpha_1 ,$$

dove α_1 denota un numero positivo < 1. Se ancora poniamo

$$\alpha = \frac{k}{4\pi k + 1} \int \left(\frac{d\frac{1}{r}}{dn} - \frac{1}{4R^2} \right) d\sigma ,$$

questa grandezza positiva α risulta minore di α_1; e anche molto minore, generalmente, di quella che figurava nella precedente Nota inserita nei Rendiconti di quest' illustre Accademia. In ciò consiste il privilegio del presente metodo.

Ormai basta tener presente quella Nota per vedere che la soluzione φ della (4) si esprime colla serie convergente

$$
(6)\quad \left\{
\begin{aligned}
\varphi = {} & C - \frac{W}{4\pi k+1} + \frac{k}{4\pi k+1}\int\left(C - \frac{W}{4\pi k+1}\right)\left(\frac{d\frac{1}{r}}{dn} - \frac{1}{4R^2}\right)d\sigma \\
& + \left(\frac{k}{4\pi k+1}\right)^2 \int\left(\frac{d\frac{1}{r}}{dn} - \frac{1}{4R^2}\right)d\sigma \int\left(C - \frac{W}{4\pi k+1}\right)\left(\frac{d\frac{1}{r}}{dn} - \frac{1}{4R^2}\right)d\sigma \\
& + \left(\frac{k}{4\pi k+1}\right)^3 \int\left(\frac{d\frac{1}{r}}{dn} - \frac{1}{4R^2}\right)d\sigma \int\left(\frac{d\frac{1}{r}}{dn} - \frac{1}{4R^2}\right)d\sigma \times \\
& \times \int\left(C - \frac{W}{4\pi k+1}\right)\left(\frac{d\frac{1}{r}}{dn} - \frac{1}{4R^2}\right)d\sigma \\
& + \cdots\cdots
\end{aligned}\right.
$$

Rimane da determinarsi la costante

$$C(1 + \alpha + \alpha^2 + \cdots) = C\frac{1}{1-\alpha}.$$

Basta fare, per determinarla, un ragionamento molto semplice. Si ponga

$$(7)\qquad \varphi(x_0, y_0, z_0) = F(x_0, y_0, z_0) + C\frac{1}{1-\alpha}.$$

Con ciò F è la funzione, tutta nota, che si ottiene annullando C nel secondo membro di (6). Se paragoniamo (7) con (5), otteniamo

$$\frac{4\pi k+1}{k}C = \frac{1}{4R^2}\int F(x, y, z)\, d\sigma + \frac{1}{4R^2}\int C\frac{1}{1-\alpha}\, d\sigma,$$

o anche

$$\frac{4\pi k+1}{k}C = \frac{1}{4R^2}\int F(x, y, z)\, d\sigma + \frac{C\sigma}{4R^2(1-\alpha)}.$$

Quest'equazione di primo grado determina la costante C. Con ciò il nostro problema rimane interamente risoluto.

È utile vedere come i recenti metodi di Volterra, Fredholm e Hilbert si prestino a risolvere il nostro problema, anche quando si tolgano le restrizioni relative a k e alla forma di S. La (3) e la (4) male si risolverebbero coll'applicazione *diretta* di questi metodi, anche perchè la funzione $\dfrac{d\frac{1}{r}}{dn}$, che dovrebbe servire da nucleo (*Kern*) dell'equazione integrale, non è continua se il polo giace sul contorno σ.

Invece della (2), noi scriviamo

$$(8)\qquad 4\pi\varphi = \int \left(\varphi \frac{d\frac{1}{r}}{dn} - \frac{d\varphi}{dn}\frac{1}{r} \right) d\sigma ,$$

poi cerchiamo una funzione ausiliare H, regolare in S, tale che sul contorno σ si annulli, e che la sua derivata normale $\frac{dH}{dn}$ vi assuma valore uguale a $\frac{d\frac{1}{r}}{dn}$. Vogliamo inoltre che $\Delta_2 H$ sia in tutto il campo S una funzione continua: non è difficile, in generale, la ricerca di una fra le infinite funzioni che a ciò sodisfanno. Ma il lemma di Green lascia scrivere la formula

$$(9)\qquad \int \left(\varphi \frac{dH}{dn} - \frac{d\varphi}{dn} H \right) d\sigma + \int \varphi \Delta_2 H \, dS = 0 ,$$

dove l'integrale in $dS = dx\,dy\,dz$ si estende a tutto S. Togliendo (9) da (8), e moltiplicando per $-k$ i due membri dell'uguaglianza che risulta, otteniamo

$$(10)\qquad -4\pi k\varphi = k \int \frac{d\varphi}{dn}\frac{1}{r} d\sigma + k \int \varphi \Delta_2 H \, dS .$$

Sommando (10) con (1), possiamo scrivere

$$W + (1 + 4\pi k)\,\varphi + \int \varphi \Delta_2 H \, dS = 0 .$$

Quest'equazione integrale si tratta facilmente cogli accennati metodi, e, quando ha soluzione unica, fornisce la soluzione comune alle due equazioni simultanee (1) e (2). L'arbitrarietà che ancora ci rimane per la funzione H può mettersi a profitto acciocchè, qualunque sia k, risulti sempre unica la soluzione di quest'equazione integrale, ma lo studio a ciò relativo ci porterebbe oltre i limiti che dobbiamo imporre a questo breve lavoro [1].

[1] Sarà bene consultare una Memoria del Picard, recentemente apparsa nei Rendiconti del Circolo matematico di Palermo (1906, sett. ott.), nella quale si riducono agli accennati studî, sulle equazioni integrali, numerosi e notevoli problemi.

Fisica. — *Sul funzionamento del microfono Hughes come interruttore automatico.* Nota del prof. P. Perotti, presentata dal Socio Blaserna.

Nel fascicolo del 1° dicembre 1906 del Physikalische Zeitschrift leggo una Nota del sig. Chr. Ries intitolata *Interruttore automatico.* Questo interruttore consiste in un cilindretto A di carbone posato sopra due cilindretti B e C paralleli, orizzontali e di carbone. L'autore fa comunicare il cilindretto B con uno dei poli ed il cilindretto C coll'altro polo di un accumulatore (circa 8 volt), nel cui circuito è inserito il primario di un rocchetto di induzione. In queste condizioni si vede un vivo fenomeno luminoso fra i punti nei quali il cilindretto A tocca i cilindretti B e C, si sente un suono e scattano frequenti scintille fra gli elettrodi del secondario.

Se i cilindretti A, B e C fossero di ferro anzichè di carbone, si avrebbe la forma più semplice e meno sensibile, che Hughes diede al suo microfono; e perciò è evidente, che l'interruttore Ries è un microfono Hughes assai poco sensibile.

Ciò premesso, credo conveniente osservare, che fin dal 29 dicembre 1905 io presentai alla R. Accademia dei Lincei una Nota intitolata: *Nuovo interruttore microfonico di un rocchetto di induzione.* In questa Nota comunicai che, sperimentando colla notissima forma classica e sensibilissima del microfono Hughes, si ottengono, fra diversi altri, anche i suindicati fenomeni osservati da Ries; e precisai inoltre le condizioni, nelle quali col mio interruttore microfonico faccio funzionare il noto modello dimostrativo dell'oscillatore Braun.

Di più osservo, che nella seduta pomeridiana del 30 aprile 1906 ho dato comunicazione del mio interruttore microfonico alla Società Italiana di Fisica. Infatti a pagina CCXCII del fascicolo maggio e giugno 1906 del giornale Il Nuovo Cimento si legge: « Il prof. P. L. Perotti, per prendere data, comunica che può funzionare da rapido interruttore un microfono Hughes, inserito nel primario di un rocchetto d'induzione senza condensatore, che sia percorso da una corrente continua di sufficiente intensità ».

Risulta perciò stabilito, che assai prima del sig. Ries io aveva trovato, che — come scrissi nella mia Nota suindicata — un microfono Hughes può funzionare come interruttore automatico, regolare, semplicissimo, che emette un suono che non disturba, che determina in un secondo qualche centinaio di scariche indotte nel secondario di un rocchetto d'induzione senza condensatore, e che è grandemente economico sia pel suo basso prezzo, sia perchè richiede una corrente d'intensità relativamente piccola per attivare il suddetto rocchetto.

Fisica. — *Sulla radioattività delle lave del Vesuvio.* Nota di O. Scarpa, presentata dal Corrispondente M. Cantone.

Fisica. — *Influenza della formalina sul potere rotatorio del glucosio in rapporto alla teoria della multirotazione.* Nota di Gabriele Landini, presentata dal Socio A. Ròiti.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Influenza che esercita un sale in varie concentrazioni sulla velocità di decolorazione di soluzioni acquose di sostanze coloranti organiche sotto l'influenza della luce.* [1]. Nota di G. Bargellini e A. Mieli, presentata dal Socio E. Paternò.

In occasione di alcune esperienze da noi incominciate su reazioni fotochimiche, avemmo occasione di osservare come la concentrazione di un sale disciolto in una soluzione acquosa di una sostanza colorante organica abbia una notevole influenza sulla velocità di decolorazione della sostanza stessa per azione della luce. Non trovando questo fatto accennato nella letteratura, pubblichiamo questa Nota preliminare unicamente per attirare l'attenzione su questo fenomeno, riservandoci di fare uno studio più esauriente del soggetto stesso usando sorgenti di luce sufficientemente costanti, e tenendo conto della superficie esposta alla luce, della quantità di questa assorbita, ecc., facendo cioè uno studio fotocinetico per quanto è possibile completo della reazione stessa.

Le esperienze fatte per ora si riferiscono a soluzioni di eosina, di bleu di metilene, di safranina, di violetto di metile, di cianina, di rodamina, di verde di metile, e di varie altre sostanze coloranti; i sali adoperati furono il solfato ammonico, il solfato di magnesio, il solfato di zinco, il solfato di manganese, il cloruro di potassio ed il cloruro ammonico. Le esperienze, qualitative, si eseguirono esponendo al sole contemporaneamente, in tubi di assaggio dello stesso diametro, volumi eguali di varie soluzioni contenenti eguali quantità di sostanza colorante. Nelle tavole seguenti riportiamo alcune delle esperienze fatte: in esse i numeri romani indicano varie intensità di

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

colore della soluzione della sostanza colorante in esame, intensità che si intendono diminuire col crescere del valore del numero.

Tabella I.

Eosina e solfato manganoso al

dopo giorni (di agosto)	20 %	10 %	5 %	2,5 %	1,25 %
3	I	I	I	II	II 1/2
4	I	I	I 1/2	II	III 1/2
6	I	I	III	IV	VII
7	I	II	IV	VII	VIII
8	I	II 1/2	VI	VIII	q. inc.
9	I	III	VII	VIII	q. inc.
10	I	III 1/2	VIII	VIII	inc.
11	I	IV	VIII	inc.	—
12	I	V	inc.	—	—
13	I	VI	—	—	—
14	I	inc.	—	—	—
15	II	—	—	—	—
16	II 1/2	—	—	—	—
17	III	—	—	—	—
18	III 1/2	—	—	—	—

(Durante la reazione si forma un leggero precipitato).

Eosina e Cloruro potassico al

dopo giorni (di agosto)	20 %	10 %	5 %	2,5 %	1,25 %
3	I	I	I	I	I 1/2
4	I	I	I 1/2	II	III 1/2
6	I	I	II	V	VIII
7	I	II	III	VII	inc.
8	I	III	V	VIII	—
9	I	VI	VII	q. inc.	—
10	II	VII	VII	—	—
11	V	q. inc.	q. inc.	—	—
12	VI	—	—	—	—
13	q. inc.	—	—	—	—

(Durante la reazione si forma un leggero precipitato).

Seguito della Tabella I.

Eosina e Solfato ammonico al

dopo giorni (di agosto)	20 %	10 %	5 %	2,5 %	1,25 %
2	I	I	I	I	I
3	I	I	I ½	I ½	I ½
4	I	I	II	II	II ½
6	I	I	II	III	IV
7	I	II	III	IV	V
8	I	II ½	V	VI	VIII
9	I	III	VI	VII	VIII
10	I	IV	VII	VII	VIII
11	I	VIII	q. inc.	q. inc.	q. inc.
12	I	q. inc.	q. inc.	inc.	inc.
13	II ½	—	—	—	—
14	IV	—	—	—	—

(Durante la reazione si forma un leggero precipitato).

Eosina e Solfato di zinco al

dopo giorni (di agosto)	20 %	10 %	5 %	2,5 %	1,25 %	0 %
1	I	I	I	I	II	II
2	I	II	III	V	VI	VIII
3	I ½	IV	VI	VIII	VIII	VIII
4	V	VII	VIII	q. inc.	q. inc.	VIII
5	VI	VII	q. inc.	q. inc.	q. inc.	VIII

(Durante la reazione si forma un precipitato abbastanza abbondante).

Eosina e Solfato di magnesio al

dopo giorni (di settembre)	20 %	10 %	5 %	2,5 %	1,25 %	0 %
2	I	I	II	II	II ½	II
3	I	IV	VI	q. inc.	q. inc.	VI
4	V	q. inc.	q. inc.	inc.	inc.	q. inc.
5	VI ½	inc.	inc.	—	—	inc.

(Durante la reazione si forma un leggero precipitato).

Seguito della Tabella I.

Eosina e Cloruro ammonico al

dopo giorni (di settembre)	20 %	10 %	5 %	2,5 %	1,25 %	0 %
2	I	I	I	I 1/2	II 1/2	II 1/2
3	I	I	IV	VI	q. inc.	VI
4	II	IV	VI	inc.	inc.	q. inc.
5	IV	VI	q. inc.	—	—	inc.
6	V	VII	inc.	—	—	—
8	VI	inc.	—	—	—	—

(Durante la reazione si forma un leggero precipitato).

Tabella II.

Bleu di metilene e Solfato ammonico al

dopo giorni	20 %	10 %	5 %	2,5 %	1,25 %	0 %
1	sempre scuro	più chiaro	chiaro	q. inc.	incoloro	incoloro
2	più chiaro	chiariss.	incol.	inc.	—	—
3	legg. color.	q. inc.	—	—	—	—
4	legg. color.	inc.	—	—	—	—
5	legg. color.	—	—	—	—	—
6	q. inc.	—	—	—	—	—
7	inc.	—	—	—	—	—

(Durante la reazione si forma un leggero precipitato).

Bleu di metilene e Solfato di zinco al

dopo giorni	20 %	10 %	5 %	2,5 %	1,25 %	0 %
1	II	II	II 1/2	II 1/2	III	III 1/2
2	III	III 1/2	q. inc.	q. inc.	inc.	inc.
3	molto chiaro	q. inc.	inc.	inc.	—	—
4	inc.	inc.	—		—	—

Bleu di metilene e Cloruro potassico al

dopo giorni	20 %	10 %	5 %	2,5 %	1,25 %	0 %
1	I 1/2	III	III	III	III	III 1/2
2	q. inc.	inc.	inc.	inc.	inc.	inc.

Seguito della TABELLA II.

Bleu di metilene e Solfato di magnesio al

dopo giorni	20 %	10 %	5 %	2,5 %	1,25 %	0 %
1	I	I	I	I	I	I 1/2
2	Tutti quasi completamente scoloriti.					

Bleu di metilene e Cloruro ammonico al

dopo giorni	20 %	10 %	5 %	2,5 %	1,25 %	0 %
1	I	I	I	I	I	I 1/2
2	I	I	I	I 1/2	III	V
3	I	I	I 1/2	II 1/2	IV	VI
4	I	I	I 1/2	III	V	q. inc.
5	I	I 1/2	II	IV	VI	q. inc.
6	I	I 1/2	II	V	q. inc,	inc.
8	I	I 1/2	II 1/2	VI	inc.	—
10	I	II	IV	inc.	—	—

Da queste tabelle che si riferiscono alle soluzioni di eosina e di bleu di metilene risulta subito che la velocità di decolorazione diminuisce col crescere della concentrazione del sale presente.

Una regola più particolareggiata non si può ancora ricavare dai dati ottenuti: sembra però che il fenomeno in gran parte sia dovuto al fatto che nelle soluzioni dove il sale è più concentrato è ostacolato il principiare della reazione. In alcune soluzioni si forma poi un precipitato che va gradatamente crescendo col progredire della decolorazione. Simili fatti si poterono riconoscere in soluzioni di rodamina; l'estrema lentezza però con cui queste si decoloravano non ci ha permesso di formare una tabella.

Le esperienze con la safranina ed il violetto di metile ci dettero un minimo di velocità di decolorazione ad una data concentrazione. Nella soluzione di safranina e cloruro di potassio questo minimo si ebbe quando quest'ultimo aveva la concentrazione del 5 %. Per una soluzione di violetto di metile e solfato di magnesio avemmo i risultati riportati dalla tabella seguente:

	dopo giorni	2	3	4
solfato di magnesio al	20 %	assai più chiara	incolora	incolora
	10 %	più chiara	quasi inc.	incolora
	5 %	cupa	abbast. color.	quasi inc.
	2,5 %	cupa	colore più intenso	quasi inc.
	1,25 %	cupa	abbast. color.	quasi inc.
	0 %	cupa	incolora	incolora

Il minimo come si vede è circa verso la concentrazione del 25 %, di solfato di magnesio.

Da questi dati sembra emergere che per tutti i casi debba esistere una concentrazione salina alla quale si ha questo minimo di velocità: in alcuni casi questa potrà trovarsi per soluzioni estremamente concentrate o diluite; si avranno così i casi limiti di sostanze la velocità di decolorazione delle quali aumenta rispettivamente coll'aumentare della concentrazione di un sale, e di quelle per lo quali avviene il fenomeno inverso. Sarà interessante anche studiare l'influenza che su questa velocità esercita la qualità del sale che si adopera, in rapporto specialmente agli joni che esso forma ed ai vari pesi molecolari.

Col verde di metile e col verde brillante l'azione fotochimica è inceppata ed attraversata da altre reazioni: questi colori infatti in soluzione acquosa si decolorano in breve tempo anche al buio.

Non chiari si ebbero pure i risultati con la fucsina: nelle esperienze eseguite con essa si ha formazione di un forte precipitato che può condurre a complicazioni. In alcuni casi si potè però riconoscere nettamente che la velocità di decolorazione diminuiva col crescere della concentrazione del sale.

Come già abbiamo accennato, i nostri lavori su questo soggetto continuano nel senso di arrivare ad una descrizione più esatta di questi fenomeni, data possibilmente da qualche relazione fra grandezze misurabili.

Chimica. — *Sulla funzione acida del biossido di nichelio* [1]. Nota di I. Bellucci e S. Rubegni, presentata dal Socio S. Cannizzaro.

Recentemente uno di noi [2] ha dimostrato sperimentalmente che la forma superiore di ossidazione alla quale può spingersi il nichelio è rappresentata dal biossido $Ni\,O^2$. Un idrato di biossido vicinissimo al grado di ossidazione $Ni\,O^2$ è stato infatti preparato (loc. cit.) ossidando una soluzione di solfato nicheloso con bromo, in presenza di un eccesso di carbonato potassico, eseguendo tutte le operazioni alla temperatura del ghiaccio fondente ed i lavaggi con soluzione concentrata dello stesso carbonato.

Appariva ora interessante il definire se questo ossido superiore fosse effettivamente capace di esercitare la funzione di un debole acido, per quanto *a priori* i tentativi diretti a questo scopo non si affacciassero con esito molto lusinghiero. Punto di partenza per questi tentativi non poteva essere infatti l'idrato di biossido preparato nel modo suddetto, data la sua stabilità troppo

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Roma.

(2) Bellucci e Clavari, Gazz. Chim. Ital., *36*, I (1906).

limitata ed il fatto che esso si mostra completamente insolubile nelle soluzioni degli idrati alcalini, nè bisognava d'altro canto dimenticare che il nichelio è uno dei metalli più resistenti di fronte all'energica azione degli idrati alcalini fusi.

Le proprietà acide di cui gode effettivamente l'ossido superiore del nichelio erano state tuttavia già intravedute dal Berzelius fin dal 1846 ([1]). Questi infatti aveva notato che precipitando con la potassa in presenza di un ipoclorito un sale di nichel mescolato con altro sale metallico, si otteneva una combinazione dei due ossidi e nel caso dello zinco questa combinazione era così intima da resistere ad un eccesso di potassa. Ma, per incontrare in proposito qualche notizia precisa, bisogna arrivare fino al 1896, nel quale anno il Dufeau ([2]), nel corso delle sue belle ricerche sulla produzione di ossidi doppî cristallizzati alla temperatura del forno elettrico, è riuscito ad ottenere un nichelito, sul quale unicamente, fino a giungere alle esperienze compiute da uno di noi (loc. cit.), poggiava per il passato l'esistenza incerta del biossido di nichelio. A questo composto ottenuto in piccoli cristalli scuri, brillanti, pochissimo stabili, riscaldando al forno elettrico un ossido nichelico intimamente mescolato con barite anidra, il Dufeau ha assegnato la formola $2\,NiO^2, BaO$, quella cioè di un dinichelito, ammettendo così in esso l'esistenza di un biossido di nichelio e mostrando per la prima volta il carattere acido di questo ([3]).

Senza che nel frattempo sieno state fatte altre ricerche speciali su tale indirizzo, si giunge poi ad una Nota recentissima di K. A. Hofmann ed H. Hiendlmaier ([4]), comparsa nei Berichte del Settembre scorso, la quale,

([1]) Berzelius, *Traité de chimie*, 2e édit. franç., t. II, p. 630.

([2]) Annales de chim. et phys., [7] *12*, 285.

([3]) A tale riguardo è però opportuno ricordare che il Dufeau non ha eseguito su questo nichelito la determinazione dell'ossigeno attivo, assolutamente indispensabile in casi simili e tanto più in quello presente in cui le percentuali trovate per il nichel e per il bario oscillano un po' troppo intorno a quelle calcolate per la formola $2\,NiO^2, BaO$. Se questo fatto potrebbe far nascere qualche incertezza intorno all'interpretazione data dal Dufeau al suo nichelito, non va però dimenticato che il modo di formazione e la composizione di questo trova un perfetto riscontro e trae grande appoggio dall'analogo comportamento acido dei biossidi di cobalto e di manganese. Si conoscono infatti i cobaltiti di bario $2\,CoO^2, BaO$ e CoO^2, BaO ottenuti ad elevata temperatura (800°-1000°) dal Rousseau, ed il cobaltito di magnesio CoO^2, MgO preparato dallo stesso Dufeau riscaldando parimenti al forno elettrico un miscuglio di sesquiossido di cobalto e di ossido di magnesio; come si conoscono vari manganiti, ottenuti principalmente dal Rousseau ad elevata temperatura e con identico processo, tra i quali ricordiamo ad esempio:

$$2\,MnO^2, CaO; \quad MnO^2, CaO; \quad MnO^2, 2\,CaO.$$

L'esistenza di questi cobaltiti e manganiti porta, come vedesi, un grande appoggio e rende molto verosimile la formula $2\,NiO^2, BaO$ data dal Dufeau al suo nichelito.

([4]) Berichte *39*, 3184 (1906).

descrivendo la formazione di un nichelito alcalino, derivato egualmente dal biossido $Ni\,O^2$, dà un' autorevole conferma all' esistenza di questo ed alle vedute esposte precedentemente da uno di noi circa gli ossidi superiori del nichelio. I due autori suddetti, nell'eseguire la preparazione del perossido di potassio, hanno notato che, bruciando all'aria il potassio sopra una lamina di nichel puro, compariva, in mezzo alla massa giallo-bruna del perossido alcalino formatosi, una sostanza nera, cristallizzata in lunghi e sottili prismi. Con opportuni trattamenti sono giunti ad isolare questo composto ed a stabilire che esso è un nichelito della composizione: $Ni\,O^2$, $Ni\,O$, $K^2\,O$. Questo nichelito trattato con acqua subisce una completa idrolisi e dà origine ad un nichelito-nicheloso: $Ni\,O^2$, $Ni\,O$, $2\,H^2\,O$, nel quale, in luogo di una molecola di $K^2\,O$ dell'originario nichelito alcalino, sono subentrate due molecole di acqua, senza che con ciò sia avvenuta alterazione nell'aspetto cristallino del composto.

Questo nichelito alcalino $Ni\,O^2$, $Ni\,O$, $K^2\,O$ e quello di bario $2\,Ni\,O^2$, $Ba\,O$, preparato dal Dufeau, sono gli unici composti finora noti, i quali dimostrino la funzione di debole acido che anche il nichelio è capace di esercitare col suo ossido superiore.

Nel corso delle ricerche intraprese già da qualche tempo sugli ossidi del nichelio, noi abbiamo avuto occasione di isolare un nuovo nichelito alcalino, il quale sta parimenti ad illustrare la funzione acida del biossido di nichelio. Della preparazione e delle proprietà di questo nuovo nichelito intendiamo appunto occuparci nella Nota presente.

Nel 1896 il Dudley [1] ha indicato un metodo di preparazione dell'ossido idrato Ni^3O^4, $2\,H^2\,O$, metodo che noi qui succintamente ricordiamo. Si riscalda al calor rosso in un crogiuolo di nichel una certa quantità di nichel metallico polveroso insieme a perossido di sodio; compariscono così ben presto, fluttuanti nella massa alcalina fusa, dei piccoli cristalli neri, lucenti, la cui quantità aumenta di mano in mano col tempo. Dopo circa un' ora, sospesa l'azione del calore, si sommerge il crogiuolo raffreddato sotto acqua distillata; i cristalli formatisi nella fusione calano rapidamente al fondo del recipiente e per mezzo di lisciviazioni e levigazioni con acqua si riesce a privarli del forte eccesso di alcali e del nichel polveroso rimasto inattaccato. Per togliere tutto l'alcali al prodotto cristallino lo si sottopone a molte ore di lavaggio in apparecchio Soxhlet. Si essica quindi a 110° e vi si passa sopra da ultimo una calamita onde asportare quelle particelle di nichelio che eventualmente potessero ancora esservi frammiste.

Tali sono, per sommi capi, le indicazioni del Dudley secondo cui si deve ottenere un bel composto, in lamelle cristalline, lucenti, di aspetto grafitoide, corrispondente alla formola $Ni^3\,O^4$, $2\,H^2\,O$.

[1] Journ. of the Americ. chemic. Soc., *18*, 901 (1896).

Quello che attira subito l'attenzione esaminando la formola $Ni^3 O^4$, $2 H^2 O$ ed i dati analitici riportati in proposito dal Dudley, è il contenuto di due molecole di acqua in un composto ottenuto per via ignea, al calor rosso, ed il fatto che queste due molecole di acqua resistono fino alla temperatura di 140° e non si svolgono completamente che a 240°. Devesi inoltre notare che l'ossido anidro $Ni^3 O^4$, il quale secondo Dudley rimane inalterato a 240°, esposto poi all' aria, riassorbe una certa quantità di acqua, ma questa, a differenza della precedente, può completamente eliminarsi con un semplice riscaldamento a 110°.

Il Dudley stesso, fermando la sua attenzione su tali circostanze, pure ammettendo che le due molecole di acqua possano difficilmente ritenersi di cristallizzazione, crede tuttavia che esse abbiano fatto parte del composto fin dall' inizio della sua formazione e la loro presenza sia da attribuirsi ad un poco di idrato sodico esistente nel biossido di sodio adoperato per la fusione.

Come uno degli ossidi del nichelio al disopra della forma Ni O, anche l'ossido del Dudley ha richiamato la nostra attenzione e noi abbiamo cercato di ripreparlo seguendo le sue indicazioni. Tale preparazione si effettua invero in modo abbastanza facile avendo cura di adoperare un crogiuolo di nichel più puro che sia possibile e di non grandi dimensioni. In mezzo al forte eccesso di perossido alcalino vi si dispone dentro a strati il nichel finemente polveroso (ottenuto a moderato calore in corrente di idrogeno), e si riscalda non a fiamma diretta ma entro una piccola muffola che si porta gradatamente ad un calore rosso-scuro. A queste avvertenze, suggeriteci dalla lunga pratica fatta in proposito, va aggiunto che per ottenere un buon rendimento in prodotto cristallino devesi prolungare per quattro o cinque ore l'azione del calore rosso-scuro, (curando che la massa nell' interno del crogiuolo resti sempre liquida) piuttosto che elevare la temperatura al rosso-bianco, nel quale caso si corre rischio di ottenere un rendimento minimo. Sommergendo poi il crogiuolo raffreddato sotto l'acqua distillata, se ne stacca completamente il prodotto della fusione e si lava il composto cristallino depostosi al fondo, eseguendo rapide decantazioni e levigazioni con acqua calda, fino a che l'acqua soprastante rimane completamente limpida.

In riguardo agli ulteriori lavaggi del prodotto così separato, onde asportarne l'alcali che vi rimane tenacemente attaccato, abbiamo creduto opportuno di eseguire su di esso le seguenti prove graduali.

1) *Lavaggi con acqua bollente su filtro.* In tal caso si riesce ad un certo punto ad avere reazione neutra nel filtrato, ma tornando dopo qualche tempo a ripetere il lavaggio del prodotto cristallino si ha nuovamente forte reazione alcalina. Tali lavaggi vennero tuttavia arrestati allorchè per la prima volta si cominciò a notare reazione neutra nel filtrato. Ecco i risul-

tati analitici ottenuti su due prodotti (I e II) così lavati, provenienti da preparazioni diverse, e seccati a 110° (¹).

	I	II	Calcolato per Ni^3O^4
Na^2O %	6.02	4.51	—
$\frac{Ni}{O}$	$\frac{10}{14.32}$	$\frac{10}{13.92}$	$\frac{10}{13,33}$

I due prodotti esaminati erano quindi impuri di forti quantità di alcali.

2) *Lavaggi in apparecchio Soxhlet.* Tre prodotti, lavati già per decantazione e su filtro con acqua bollente, vennero lavati in Soxhlet per un numero differente di ore e cioè per 20 ore (III), per 32 ore (IV) e per 60 ore (V). Seccati quindi a 110°.

	III	IV	V	Calcolato per Ni^3O^4
Na^2O %	2.18	0.97	0.12	—
$\frac{Ni}{O}$	$\frac{10}{14.01}$	$\frac{10}{13.70}$	$\frac{10}{13.40}$	$\frac{10}{13.33}$

Come vedesi, soltanto dopo un lavaggio con acqua proseguito in Soxhlet per 60 ore, si riesce ad asportare quasi completamente tutto l'alcali dal prodotto cristallino, d'accordo con quello che ha trovato Dudley.

Sul prodotto V vennero eseguite le seguenti determinazioni di acqua, arroventando la sostanza in corrente di aria e raccogliendo quella in tubi a cloruro di calcio.

	Trovato	Trovato da Dudley	Calcolato per $Ni^3O^4, 2H^2O$
H^2O	12.77-12.68	13.06	13.04

L'insieme dei risultati analitici ottenuti per il prodotto V, lavato in Soxhlet per 60 ore, conferma adunque la giustezza della formola $Ni^3O^4, 2H^2O$ stabilita dal Dudley.

(¹) Per le determinazioni analitiche si procedeva così. Un dato peso di sostanza veniva posto con un poco d'acqua nel palloncino dell'apparecchio Bunsen per la determinazione iodometrica dell'ossigeno attivo. Da un imbuto a robinetto, applicato stabilmente al palloncino, si faceva cadere entro questo una quantità sufficiente di acido cloridrico concentrato, e riscaldando si eseguiva con le solite norme la determinazione iodometrica. Il liquido cloridrico rimasto nel palloncino, contenente cloruro di nichel e cloruro di sodio, veniva evaporato e portato a secco a 110° in crogiuolo di platino; quindi cautamente ridotto in corrente di idrogeno. Si pesava il residuo di tale riduzione (Ni + Cl Na) e lisciviando con acqua se ne asportava il cloruro di sodio. Si tornava infine a pesare il nichel rimasto nel crogiuolo e nuovamente ridotto.

Riflettendo però alle grandi difficoltà che offre in riguardo ai lavaggi il composto $Ni^3 O^4, 2 H^2 O$, appariva logico il supporre che l'alcali così difficilmente asportabile da esso vi si trovasse in origine legato chimicamente in una combinazione salina pochissimo stabile, la quale di fronte all'acqua avrebbe sofferto un'idrolisi dapprima rapida, poi debole e persistente.

Numerosi sono i composti cristallini noti nella chimica minerale, ottenuti parimenti a temperature molto elevate ed in ambiente fortemente alcalino, i quali offrono gli stessi fenomeni di quello nichelico di cui ci occupiamo e trattengono a sè una parte di alcali con la più grande tenacia, malgrado i ripetuti lavaggi. In molti casi riesce pertanto difficile il giudicare se questo alcali è fisicamente aderente al composto o prende parte alla composizione di questo. In ogni modo la via da seguire appare nettamente delineata: o prolungare i lavaggi fino all'assenza completa dell'alcali od isolare il composto originario senza sottoporlo affatto a scissioni idrolitiche. La difficoltà però di risolvere l'ultima questione ha fatto sì che generalmente in casi simili si sia preferito e si preferisca ricorrere subito ai lavaggi con acqua, i quali, fermandosi il più delle volte ad un'asportazione incompleta dell'alcali, non dànno origine che a svariati miscugli di sostanze.

Che il composto $Ni^3 O^4, 2 H^2 O$ sia il prodotto di un'idrolisi apparisce del resto evidente osservando i dati analitici da noi sopra riportati. Infatti dal prodotto I, contenente il 6,02 % di alcali e che mostra il rapporto $\frac{Ni}{O} = \frac{10}{14.32}$, insistendo con lavaggi sempre più intensi, si giunge al prodotto V da cui quasi tutto l'alcali è stato asportato e per il quale si ha il rapporto $\frac{Ni}{O} = \frac{10}{13.40}$. Ricordando ora che il prodotto I era già stato sottoposto a molti e ripetuti lavaggi con acqua bollente (la qual cosa deve far ritenere scomposta ogni traccia di perossido alcalino), il rapporto $\frac{Ni}{O} = \frac{10}{14.32}$ presentato da esso, e molto più elevato di quello $\frac{Ni^3}{O^4}$, accenna evidentemente all'esistenza iniziale di un sale sodico formato da un ossido superiore del nichel. Si osserva difatti che a mano a mano che l'alcali viene asportato e che quindi si demolisce l'edificio salino, diminuisce anche il rapporto $\frac{Ni}{O}$, giacchè l'ossido superiore del nichel, che funziona in tal caso da debole acido e che è messo gradatamente in libertà, non conserva allo stato isolato quella stabilità che invece può presentare combinato con l'ossido di sodio.

Lasciando perciò in disparte i lavaggi con acqua noi abbiamo fatto vari tentativi per isolare il composto originario cristallino, quale si forma per azione del perossido di sodio sul nichel, ed abbiamo raggiunto nel miglior

modo l'intento agendo nel modo seguente. Eseguita la fusione, nel modo sopra descritto, e sospesa l'azione del calore, il crogiuolo veniva posto a raffreddare in ambiente secco e privo di anidride carbonica. Tornato alla temperatura ordinaria, si distaccava da esso, tutta di un pezzo, la massa alcalina contenente frammisti i cristallini del composto nichelico, ponendola per qualche ora nel vuoto su potassa, dopo averla frantumata in tre o quattro porzioni. Triturandola quindi a poco per volta entro un mortaio si riduceva in polvere, evitando con la rapidità dell'operazione l'azione dell'umidità e dell'anidride carbonica atmosferica. Il prodotto appena polverizzato si poneva subito entro un imbuto a robinetto in cui era contenuta una certa quantità di ioduro di metilene (D = 3,28). Approfittando così della rilevante densità di questo liquido, dopo avere ripetutamente agitato l'imbuto chiuso, avveniva in capo a qualche tempo una netta separazione fra il composto cristallino pesante, che si deponeva in bello strato lucente al disopra del robinetto, e la ganga alcalina che rimaneva galleggiante. Fatto sgocciolare lo strato cristallino in un piccolo becker, lo si lavava bene e rapidamente con toluolo e poi, raccogliendolo con una spatola, si poneva di nuovo, steso su mattonella porosa, nel vuoto su potassa. I vari prodotti separati con questo procedimento, durante il quale si evitava qualsiasi contatto di sostanze organiche (carta da filtro, ecc.), mantenevano l'originaria lucentezza di acciaio e si presentavano in piccole laminette cristalline, alcune delle quali a perfetto contorno esagonale. Lasciati invece all'aria, dopo breve tempo perdevano la loro lucentezza, ricoprendosi di uno strato biancastro di carbonato sodico.

Osservato con forte ingrandimento il composto così separato si mostrò completamente uniforme. Va ricordato a tale proposito che la densità dello joduro di metilene si presenta per la separazione suddetta un poco eccessiva e fa sì che i cristallini più piccoli del composto nichelico, visibili per la loro lucentezza, rimangano in parte sospesi, al disotto della ganga alcalina, e non riescano se non dopo lungo tempo a deporsi insieme alla parte principale, cristallizzata in belle laminette. Piuttosto che diminuire la densità dello joduro di metilene abbiamo però preferito di perdere piccole quantità di prodotto ed essere completamente sicuri sull'assenza di impurezze derivanti dalla ganga alcalina.

Un primo prodotto così separato ed analizzato nel modo sopra descritto, fornì i seguenti rapporti atomici:

$$2.82 \text{ Ni} : 1.81 \text{ O attivo} : 2.10 \text{ Na}$$

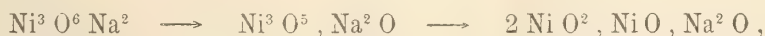
vale a dire $Ni^3 : O^2 : Na$. Lo stesso prodotto ha dato poi le percentuali seguenti:

	Trovato			Calcolato per
	I	II	Media	$Ni^3 O^6 Na^2$
Ni	55.17	55.02	55.09	55.34
O att.	9.61	9.54	9.57	10.06
Na	15.02	14.92	14.97	14.49

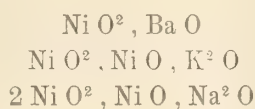
Il nichelito da noi separato corrisponde alla formola grezza $Ni^3 O^6 Na^2$, come hanno mostrato di possedere altri prodotti preparati ed isolati nel modo descritto, offrendo anche questi però un leggero difetto di ossigeno attivo.

La preparazione di tale nichelito, la quale offre di per sè stessa un rendimento scarso, che va notevolmente diminuendo durante le manualità dell'operazione, è vincolata in massimo grado alla temperatura a cui si effettua e si mantiene la fusione. Spingendosi infatti dal rosso-scuro (600°-700°) al rosso-bianco, non solo il rendimento della fusione diminuisce moltissimo, ma si ha un prodotto cristallino con un contenuto di ossigeno molto minore e generalmente non corrispondente a rapporti atomici esatti e traducibili in formole. Questo minore contenuto di ossigeno attivo è disceso in taluni casi dal 10 % fino al 7 ed anche al 5 %, nè, riportandosi alle relative percentuali del nichel, è stato possibile dedurne alcun rapporto [1].

La formola $Ni^3 O^6 Na^2$ risultata per il nostro nichelito può così scindersi:

$$Ni^3 O^6 Na^2 \longrightarrow Ni^3 O^5, Na^2 O \longrightarrow 2\,Ni O^2, Ni O, Na^2 O,$$

si ha cioè una formola che si avvicina molto a quella $Ni O^2, Ni O, K^2 O$ di Hofmann e Hiendlmaier (loc. cit.) e che trova riscontro nella composizione di un cobaltito-cobaltoso $2\,Co O^2, Co O, 2\,H^2 O$ preparato ed analizzato da questi stessi due autori.

I nicheliti finora noti:

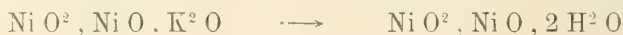
$$Ni O^2, Ba O$$
$$Ni O^2, Ni O, K^2 O$$
$$2\,Ni O^2, Ni O, Na^2 O$$

sono naturalmente idrolizzabili con grande facilità e l'ossido di nichel messo in libertà può conservare tutto o perdere parte del suo ossigeno, a seconda dell'intensità dei lavaggi e della temperatura a cui questi vengono

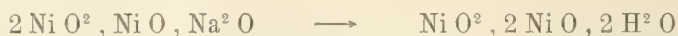
[1] Circa l'influenza che a tal riguardo può avere le temperatura ci sembra opportuno ricordare che Rousseau (loc. cit.) a circa 800° ha ottenuto il cobaltito $2\,Co O^2, Ba O$, mentre elevando la temperatura fra 1000-1100° ha isolato il cobaltito $Co O^2, Ba O$. Egli ha inoltre osservato che continuando ad elevare la temperatura, si formano dei prodotti sempre diversi ed infine i due componenti restano separati.

Ma questo fatto apparisce anche più evidente esaminando i seguenti manganiti di calcio ottenuti tutti allo stato cristallino:

$5\,Mn O^2, Ca O$	al rosso	(Risler)
$3\,Mn O^2, Ca O$	verso 800°	(Rousseau)
$2\,Mn O^2, Ca O$	800°-1000°	»
$Mn O^2, Ca O$	1000°-1100°	»
$Mn O^2, 2\,Ca O$	al rosso aranciato	»

eseguiti. Così Hoffmann ed Hiendlmaier, idrolizzando il loro nichelito con acqua ghiaccia, sono riusciti a conservarne il grado di ossidazione:

$$Ni\,O^2\,,\,Ni\,O\,.\,K^2\,O \longrightarrow Ni\,O^2\,,\,Ni\,O\,,\,2\,H^2\,O$$

mentre noi, eseguendo lavaggi con acqua bollente, siamo discesi dal grado $Ni^3\,O^5$ a quello $Ni^3\,O^4$:

$$2\,Ni\,O^2\,,\,Ni\,O\,,\,Na^2\,O \longrightarrow Ni\,O^2\,,\,2\,Ni\,O\,,\,2\,H^2\,O$$

Interessante da ricordarsi a tale riguardo è il fatto che questi prodotti dell' idrolisi conservano inalterato l'aspetto cristallino proprio dei relativi sali alcalini da cui derivano.

Ciò può spiegarsi, come esprime anche Hofmann, riflettendo al volume molecolare pressochè eguale delle molecole che si scambiano, e cioè di due molecole di acqua che subentrano in luogo di una di ossido alcalino. Nel caso del nichelito potassico si ha infatti $K^2\,O = 35$; $2\,H^2\,O = 36$.

L'esistenza di questo nuovo nichelito alcalino da noi isolato porta un'altra conferma alla sicura esistenza del biossido di nichelio, e reca anche una conferma a quanto uno di noi ha già avuto occasione di asserire circa gli ossidi superiori del nichelio.

Vale a dire allo stato attuale delle conoscenze *i veri ossidi* del nichel sono da ritenersi soltanto $Ni\,O$ ed $Ni\,O^2$, dalla cui combinazione possono prendere origine svariati ossidi di tipo salino. Ma, lasciando a parte l'esistenza, interessante per molti riguardi, del biossido di nichelio, apparisce chiaro come debba ancora dimostrarsi la trivalenza del nichel così generalmente sostenuta senza fondamento di sorta ed in base ad analogie insussistenti col cobalto.

Da tutto quanto è finora noto e dall'esistenza dei nicheliti suddetti, apparisce troppo evidente che all'ossido cristallizzato $Ni^2\,O^3\,,\,2\,H^2\,O$, isolato da Hofmann nel modo ricordato, spetta la costituzione di un nichelito nicheloso $Ni\,O^2\,,\,Ni\,O\,,\,2\,H^2\,O$, come infatti gli assegna lo stesso Hofmann, basandosi sulle nostre precedenti ricerche. Noi abbiamo già dimostrato che gli idrati nichelici, fioccosi, amorfi (quali si ottengono agendo con vari ossidanti sulle soluzioni nichelose), anche avendo allo stato umido un rapporto $\frac{Ni}{O}$ superiore alla formola $Ni^2\,O^3$ ($= Ni\,O^2\,,\,Ni\,O$), essiccandosi non si arrestano a questo rapporto, ma procedono oltre con la perdita dell'ossigeno verso la forma $Ni\,O$, preferendo generalmente il rapporto $Ni^5\,O^7$ ($= 2\,Ni\,O^2\,,\,3\,Ni\,O$).

L'avere Hofmann potuto mantenere inalterato il rapporto $Ni\,O^2\,,\,Ni\,O$ ($= Ni^2\,O^3$) è dipeso evidentemente dalla natura *cristallina* del suo composto, nel quale certamente le molecole di acqua non presentano a parità di

condizioni la stessa tensione di vapore quale può sussistere in idrati nichelici *amorfi, fioccosi*. È noto appunto, specialmente per merito delle estese ricerche di L. Wöhler [1], quanto la perdita dell'ossigeno sia in tali casi vincolata alla tensione di vapore manifestata dalle molecole di acqua.

Allo stato amorfo l'ossido $Ni^2 O^3$, aq presenta pochissima o nessuna stabilità, e noi torneremo presto a confermarlo con nuovo corredo di dati sperimentali. Mentre esso, qualora effettivamente rappresentasse un tipo di combinazione, dovrebbe possedere una certa stabilità, in qualsiasi modo preparato (come avviene per l'ossido $Co^2 O^3$), soprattutto perchè il nichelio è capace di spingersi fino al biossido.

Considerando le conoscenze attuali sugli ossidi superiori del nichelio e sui nicheliti su mentovati non possono finora trarsi che conclusioni negative per la trivalenza del nichelio. Senza escluderla *a priori* essa dovrà essere dedotta dall'esistenza di qualche sicura combinazione che in futuro si riuscisse a preparare.

Chimica. — *Sulle condizioni di precipitazione dei solfuri metallici* [2]. Nota di M. Padoa e L. Cambi, presentata dal Socio G. Ciamician.

Oggetto della presente Nota è la continuazione e l'estensione teorica e sperimentale dello studio dei fenomeni che accompagnano la precipitazione dei solfuri metallici con idrogeno solforato dai sali: ricerca già iniziata da uno di noi con G. Bruni [3]. Già fu notata in via qualitativa e generale l'influenza della pressione negli equilibri considerati. Per una comprensione rigorosa e generale, tenendo conto in primo luogo delle leggi dell'equilibrio così come si deducono dal principio di massa e considerando i due elettroliti fondamentali del nostro caso (H_2S e MS), avremo:

$$\text{(I)} \qquad C_{H_2S} \cdot K_1 = C_H^2 \cdot C_S \quad — \quad C_{MS} \cdot K_2 = C_M \cdot C_S$$

dove C_{H_2S} rappresenta la concentrazione dell'H_2S, C_H quella dell'H', C_S quella dell'S'', C_M quella del M'' (ione metallico bivalente) e C_{MS} quella

(1) Zeitschr. f. anorg. Chem., *40*, 423; *46*, 323.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(3) G. Bruni e M. Padoa, questi Rendiconti, 1905, II, 525.

Su tale questione avremmo proseguito insieme le ricerche se uno di noi (Bruni) non fosse partito da Bologna; in seguito a ciò stabilimmo di dividerci il lavoro e di continuarlo ciascuno per proprio conto. Per varie circostanze il primo di noi non ebbe ancora opportunità di seguitare lo studio dell'argomento.

G. Bruni e M. Padoa.

del solfuro indissociato presente in soluzione. Ciò vale se si ammetta che la dissociazione del solfuro e quella secondaria dell'H_2S seguano la legge della diluizione. Stabilite le due condizioni fondamentali (I) si può dedurre la condizione d'equilibrio

$$\text{(II)} \qquad \frac{C^2_H}{C_M \cdot C_{H_2S}} = \frac{K_1}{K_2 \cdot C_{MS}} = K$$

Faremo notare che se l'acido e il sale seguissero la legge di diluizione si potrebbero stabilire le analoghe equazioni per essi, e introducendo la costante d'equilibrio fra le molecole indissociate [1] si potrebbe esprimere il rapporto $\frac{K_1}{K_2}$ in funzione colle altre tre costanti. Del resto il considerare anche queste equazioni non condurrebbe a risultati diversi nè più interessanti per noi.

Osserviamo poi che nella relazione scritta non si tien conto dell'idrolisi del sale, la quale del resto non avrà grande influenza trattandosi di soluzioni molto acide.

La (II) permetterebbe di dedurre in maniera completa i vari casi di equilibrio. 1° Essa caratterizza per ogni temperatura una concentrazione di H_2S d'equilibrio per determinate concentrazioni di acido e di sale. 2° Essa mostra come possa variare questa al variare dell'anione e del catione.

Per quanto riguarda la temperatura: questa ha una influenza complessa, derivante dalla termicità della reazione, nei vari casi, e principalmente, nei riguardi della pressione, dalle variazioni di solubilità dell'H_2S.

Le esperienze nostre odierne, come quelle già pubblicate, riguardano l'influenza della pressione in maniera approssimativamente isotermica. Ma noi non vogliamo tacere come questo studio sia in via assoluta solo approssimato, inquantochè ad una data pressione non corrisponde sempre una concentrazione determinata di H_2S, qualunque sia la soluzione salina considerata. Come risulta dalle ricerche prime di Setschenow [2], e dalle modernissime di Euler [3], Rothmund [4] ecc., e in particolare per l'H_2S di MacLauclan [5]; i gas subiscono influenze di solubilità da parte degli elettroliti, ossia essi pur seguendo in una soluzione la legge d'Henry non seguono quella di Dalton, il coefficente di solubilità diminuisce dall'acqua alla soluzione, parallelamente all'aumentare della concentrazione dell'elettrolita, e varia al variare di questo. Da ciò è facile capire che per un uno studio

(1) Nernst, Theoretische Chemie, IV ediz. pag. 514.
(2) Zeitschrift für Physik. Chemie, IV (1889), 117.
(3) Ibidem, XLIX (1904), 302.
(4) Ibidem, XL (1902), 611,
(5) Ibidem, XLIV (1903), 601.

completo del nostro equilibrio occorrerebbe caso per caso la determinazione di tali fattori. Pur tuttavia le seguenti considerazioni ci permettono di dedurre come lo studio delle variazioni di pressione illustri a sufficienza la legge di massa nel nostro equilibrio.

Nelle serie di misure che esporremo, aumentando l'acidità, a parità di concentrazione salina, gli aumenti di pressione sono così rilevanti, rispetto alla diminuità solubilità dell'H_2S, che chiaramente indicano l'andamento del processo. Così nel caso di equilibri in miscele di H_2SO_4 e $ZnSO_4$, ciò è rigorosamente provato dalle misure di Mac-Lauclan (¹). La depressione di solubilità molecolare relativa dell'H_2S dovuta all'H_2SO_4 è secondo il detto autore di un valore tale da essere ben superata dagli aumenti di pressione da noi osservati. E poichè come è noto l'ione SO_4'' deprime la solubilità assai più che il Cl', si possono trarre eguali conclusioni, nel confronto delle soluzioni cloridriche con le solforiche. Tenendo conto dell'aumentata solubilità dell'H_2S per quelle, risulta più rilevante l'influenza dell'anione. Eguali conclusioni si possono fare per gli altri cationi da noi studiati: Cd- Fe.

Sorvoliamo sulle influenze di solubilità subite dal solfuro, nelle varie soluzioni, giacchè queste per la loro grandezza avranno un valore trascurabile (²). Così pure quelle che potrebbero intervenire da possibili deviazioni dalla legge della diluizione da parte dei solfuri.

Più importanti sono le deviazioni che possono intervenire dalle variazioni poliformiche del solfuro.

È un fenomeno generale: di quasi tutti i precipitati si conoscono varie forme, che possono ottenersi sia variando le condizioni di reazione, come pure per susseguente trasformazione spontanea del precipato. Dei vari solfuri si descrisssero forme amorfe e cristalline, alcune idrate anche in vario grado; fu sopratutto studiato il ZnS, ma anche CdS, NiS, CoS, FeS, e infine il MnS, con le varie forme rosee e verdi (³).

Non è il caso, data la diversa solubilità delle varie forme, di rilevarne più oltre l'influenza diversa nell'equilibrio, ed in ispecial modo sulla reversibilità dei fenomeni.

Le complicazioni dovute a questi fatti sono di tale natura da poterne interpretare esattamente il senso e da valutarne l'importanza, ma altri fattori di carattere ancora non ben determinato, intervengono. Sono fenomeni di tempo; quando si tenta di precipitare un solfuro con l'H_2S da una soluzione, non sempre si ha la precipitazione allorchè si è raggiunta la concentrazione voluta di H_2S. Spesso occorre un tempo anche grande affinchè questa s'inizi:

(¹) Loc. cit.

(²) Per le influenze di solubilità di questo tipo vedi ad es. M. Levin, Zeitschr. für Physik. Ch. LV, 513; Geffcken, ibidem, XLIX, 257.

(³) Moissan, *Traité de Chimie Générale*, IV, 528; Dammer, Handb. der An. Ch. III, 259; Abegg, Handb. der An. Ch. IV (2), 346.

non solo, ma una volta iniziata, essa prosegue per un tempo pure grande spesso, verso un limite, che non si può affermare essere il punto d'equilibrio teoretico. Questi fenomeni vennero studiati da molto tempo dal Baubigny [1], per quanto riguarda la precipitazione susseguente soprattutto, e recentemente, dal Bruner [2] per l'inizio della precipitazione.

Il solfuro già precipitato sembra agire catalicamente. Come ha dimostrato Bruner il tempo che precede l'inizio della precipitazione aumenta aumentando l'acidità: fatto osservato anche da noi nelle nostre esperienze, precedenti alla Nota del Bruner, tempo che il Bruner chiama d'induzione. Nelle nostre esperienze per quanto ci fu possibile tenemmo conto del tempo.

Però non si arrestano qui le anomalie di questi equilibri; in apparenza, data l'irreversibilità del NiS, e sopratutto del CoS, si dovrebbe ammettere la insolubilita di essi. Senonchè da molto tempo sono noti dei fenomeni che contraddicono la pretesa insolubilità di quei solfuri. Alludiamo alle ricerche di Schürmann [3]; questi cercando di stabilire, secondo l'antica idea, la varia affinità dei metalli per lo S, riuscì ad osservare degli equilibri fra due solfuri e una soluzione dei sali corrispondenti; e ciò anche agendo in condizioni normali, a temperatura non molto elevata (100°), e a pressione ordinaria. I metalli che partecipano a questi equilibri sono lo Zn, il Fe, il Co, il Ni. D'altra parte i solfuri di Co e di Ni spostano quelli meno solubili, come Schürmann ha direttamente provato per il CdS. Questi fenomeni dal punto di vista moderno sono retti dalla diversa solubilità dei solfuri, meglio dal loro prodotto di solubilità, data la normale dissociazione dei sali impiegati (nitrati, solfati).

In base ai fenomeni osservati da Schürmann bisogna ammettere che anche dopo la precipitazione dalle soluzioni saline, i solfuri di Co e Ni posseggono una solubilità che è in accordo relativo con i noti fenomeni di precipitazione diretta; la solubilità dei due solfuri starebbe fra quella dello Zn e quella del Fe. Quindi pur ammettendo, come Baubigny e Bruner, che essi posseggano un grande tempo di induzione, bisogna anche ammettere che il limite estremo raggiungibile, per una data concentrazione di H_2S, sia per i sali di Ni e Co di grandezza tale da risultare in accordo con le esperienze su citate. Si comprende l'importanza che avrebbe la determinazione esatta di questo limite, che sinora non fu condotta in maniera sistematica. Che i solfuri di Ni e Co conservino una solubilità notevole, dopo precipitati, è dimostrato dalle esperienze di Herz [4]: questi solfuri, difesi dal contatto dell'ossigeno, sono ben solubili negli acidi. Forse l'autossida-

[1] Zeitschrift für Anorg. Chemie, *27* (1901), 391.

[2] Liebig's Annalen, *249* (1886), 326.

[3] Bull. de l'Académie des Sciences de Cracovie, luglio 1906, pag. 603.

[4] Comptes Rendus XCIV (1882), 962, 1183, 1251, 1417, 1473, 1595, 1715. Vedi anche annate successive fino al 1885.

zione produce strati superficiali che impediscono, o rallentano, l'attacco degli acidi. Non è qui il caso di richiamare analoghi fenomeni, in reazioni in cui specialmente intervengono dei gas.

Per quanto complessi siano i fattori che intervengono nei fenomeni di precipitazione, noi nelle condizioni in cui operammo potemmo accertare, per il caso dello Zn e del Cd, che quelli procedono in maniera reversibile rispetto alla concentrazione dell'H_2S. Soluzioni, che iniziavano la precipitazione ad una data pressione, portate a pressioni maggiori deponevano maggiore quantità di solfuro; riducendo la pressione ad un valore inferiore a quello iniziale, si ottenne dopo un certo tempo il ridiscioglimento del solfuro. Per il Fe i fenomeni si complicano: non riuscimmo a ridisciogliere il solfuro ferroso, per lo meno completamente, pure agendo a basse pressioni.

Assai recentemente il sig. Baubigny, di cui citammo più sopra i lavori sui solfuri, in una comunicazione all'Accademia francese di scienze, rivendica a sè la priorità dello studio delle influenze della pressione nei su descritti fenomeni, non solo su noi ma, dal lato teoretico, anche su Ostwald [1]. Ora noi osserveremo che: in primo luogo non abbiamo mai preteso di essere i primi a fare considerazioni teoretiche sull'argomento, come è facile vedere dalla prima Nota (l. c.). In secondo luogo, rileggendo attentamente tutte le Memorie del sig. Baubigny, ci siamo fatti certi ancora una volta che egli, pur avendo l'idea dell'influenza della tensione, non ne tratta, nè poteva farlo allora, come si può farlo ora al lume delle moderne teorie; nè certamente le esperienze sue erano atte a mettere in luce l'influenza della pressione, sceverandola dagli altri fattori. Di questa influenza noi riteniamo di aver data la dimostrazione sperimentale.

Parte sperimentale.

Esperienze a pressione ridotta. — Gli equilibri presentati dalle soluzioni di Cd e Zn, per il primo dal cloruro, per il secondo dal cloruro e dal solfato, vennero studiati per le pressioni da 15 a 760 mm. con l'apparecchio rappresentato dalla fig. 1. Esso consta di una colonna barometrica (*a*) congiunta a T da un lato per *b* ad una pompa ad acqua, dall'altro per *c* alla provetta *d* di precipitazione; il tubo *e* adduceva l'H_2S. La squadra *s* possedeva una strozzatura capillare che permetteva una certa uniformità nella tensione d'efflusso. La pressione in tutto l'apparecchio veniva regolata dai due morsetti *m* e *m'*, la costrizione dei quali moderava l'aspirazione e l'efflusso dell'H_2S. Le soluzioni acide venivano preparate aggiungendo alla soluzione del sale, quantità variabili di un'altra soluzione ad acidità nota e di ugual titolo

[1] Comptes Rendus, *143*, 678 (novembre 1906).

rispetto al sale. Delle varie soluzioni si è sempre sperimentato su di un ugual volume. Nelle varie serie si sperimentava prima la soluzione neutra, sottoponendola alla pressione minima raggiungibile con il nostro apparato (15 mm.). Si procedeva poi alle soluzioni ad acidità crescente: per ciascuna si cominciava a provare la pressione alla quale si iniziava la precipitazione per la precedente, e si aumentava grado a grado la pressione, ad esempio di 5 in

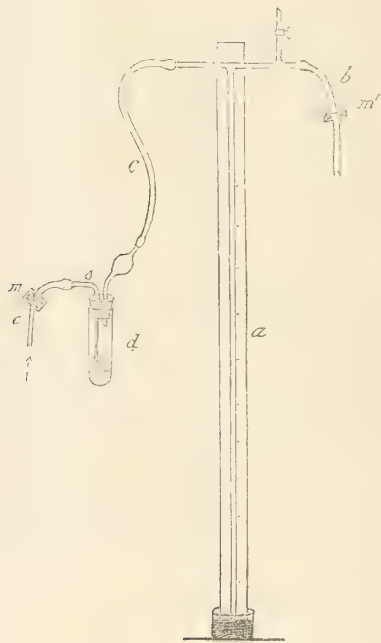



Fig 1.

5 mm., stazionando nei vari punti per un tempo più o meno grande; per le pressioni maggiori si procedeva di 20 in 20 mm. per tempi molto lunghi per avere una maggiore sicurezza nei dati e per fuorviare per quanto era possibile quei fenomeni di tempo, dei quali dicemmo sopra. Ciascuna cifra abbiamo desunto da numerose prove concordanti. Per soluzioni che furono sottoposte molto a lungo alla corrente gassosa, verificammo il titolo, per assicurarci che non fossero avvenute variazioni di concentrazione, soprattutto nel caso di soluzioni cloridriche, per l'acido: infatti non osservammo variazioni sensibili.

Per ciascuna soluzione noi produciamo due cifre: l'una misura la pressione minima alla quale precipitava la soluzione, l'altra la pressione massima alla quale non precipitava.

Cloruro di Cadmio.

Serie I. — Soluzioni 0,2 molec. t = 14°.

1.	Soluzione neutra già precip. a	mm.	15
2.	„ acida 0,5 N . HCl già precip . .	„	15
3.	„ „ 1 „ „ precip. fra . .	„	20-25 *
4.	„ „ 1,5 „ „ „ „ . .	„	35-40
5.	„ „ 2 „ „ „ „ . .	„	87-92
6.	„ „ 2,5 „ „ „ „ . .	„	200-220
7.	„ „ 3 „ „ „ „ . .	„	570-590
8.	„ „ 3,5 non precip. a „ . .	„	760

Serie II. — Soluz. 0,1 molec. t = 14°.

1.	Soluzione neutra precip. già a	mm.	15
2.	„ acida 0,5 N precip. lievemente .	„	15
3.	„ „ 1 „ „ fra	„	20-25 *
4.	„ „ 1,5 „ „ „	„	60-65
5.	„ „ 2 „ „ „	„	140-150
6.	„ „ 2,5 „ „ „	„	310-330
7.	„ „ 3 non precip. a . . .	„	760

Serie III. — Soluzioni 0,05 mol. t = 14°.

1.	Soluzione neutra precip. già a	mm.	15
2.	„ acida 0,5 N precip. fra	„	15-22
3.	„ „ 1 „ „ „	„	30-35
4.	„ „ 1,5 „ „ „	„	80-85
5.	„ „ 2 „ „ „	„	225-235
6.	„ „ 2,5 „ „ „	„	540-560
7.	„ „ 2 non precip. a . . .	„	760

Serie IV. — Soluzioni 0,025 molec. t = 13°.

1.	Soluzione neutra precip. già a	mm.	15
2.	„ acida 0,5 N precip. fra	„	30-35
3.	„ „ 1 „ „ „	„	60-65
4.	„ „ 1,5 „ „ „	„	130-140
5.	„ „ 2 „ „ „	„	340-360
6.	„ „ 2,5 non precip. a	„	760

Come si vede per il cloruro di Cd, non raggiungemmo mai il limite, esso è al di sotto di 15 mm. In questo gruppo di esperienze esiste un'ano-

malia: le due soluzioni 3ᵉ delle due prime serie, pur possedendo una diversa concentrazione di sale, precipitano ad una stessa pressione. Si potrebbero invocare qui molte influenze, ma noi preferiamo attribuire il fatto all'incertezza delle determinazioni per pressioni così basse e forse poco diverse, col nostro apparecchio.

Solfato di zinco.

Serie I. — Soluzioni 0,2 molec. t = 19°.

1.	Soluzione acida	0,2 N H_2SO_4	precip. fra . .	mm. 130-140
2.	" "	0,4 " "	" " . .	" 210-220
3.	" "	0,6 " "	" " . .	" 390-410
4.	" "	0,8 " "	" " . .	" 540-560
5.	" "	1 " "	" " . .	" 620-640

Serie II. — Soluzioni 0,1 molec. t = 19°.

1.	Soluzione acida	0,2	precip. fra	mm. 150-160
2.	" "	0,4	" "	" 320-330
3.	" "	0,6	" "	" 490-510
4.	" "	0,8	" "	" 610-630
5.	" "	1	precip. lievemente a . .	" 760

Cloruro di zinco.

Serie I. — Soluzioni 1 molec. t = 13°.

1.	Soluzione acida	0,1 N . HCl	precip. fra . . .	mm. 50-55
2.	" "	0,2 " "	" " . .	" 95-105
3.	" "	0,4 " "	" " . .	" 210-220
4.	" "	0,6 " "	" " . .	" 310-330
5.	" "	0,8 " "	" " . .	" 480-500
6.	" "	1	non precip. a	" 760

Serie II. — Soluzioni 0,01 molec. t = 16°.

1.	Soluzione acida	0,2 N	precip. fra	mm. 170-80
2.	" "	0,4 "	" "	" 380-400
3.	" "	0,6 "	" "	" 620-650
4.	" "	0,8 "	non precip. a	" 770

Le misure che riguardano il solfato di Zn non presentano nessuna eccezione. Quelle riguardanti il cloruro non possono considerarsi così esatte come tutte le precedenti: si sa quanto sia difficile preparare soluzioni pure

di $ZnCl_2$, se esenti da un eccesso d'acido, non sempre da ossicloruro. Per le misure riguardanti questo sale facciamo quindi le nostre riserve, e le pubblichiamo come dati preliminari.

Esperienze ad alta pressione. — Per produrre elevate pressioni si riprese il primo mezzo [1], l'H_2S liquido. Nell'intento di eseguire misure venne però costruito l'apparecchio rappresentato dalla fig. 2. Le due provette *a* e *b* congiunte per mezzo della tubulatura metallica *c*, erano fissate ad

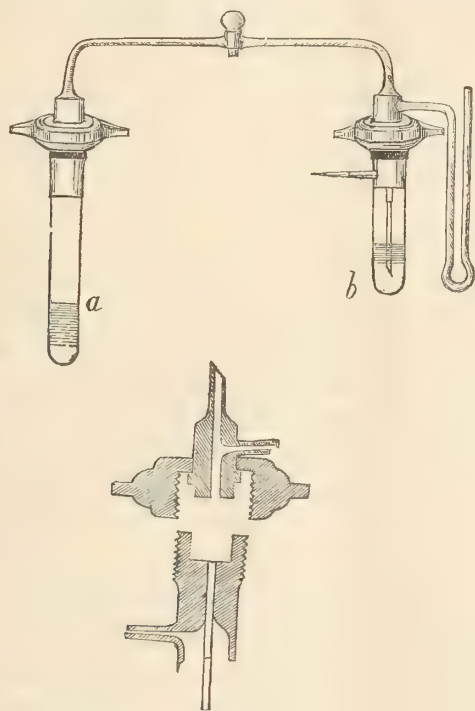



Fig. 2, 3.

essa per mezzo di guarniture metalliche con viti a pressione. Nella *a* si poneva l'H_2S liquido, nella *b* la soluzione da cimentare. La guarnitura della *b* recava un manometro ad aria compressa, un capillare d'efflusso *d*, ed un tubicino pescante nel liquido; la disposizione di queste parti è rappresentata dalla fig. 3.

La pressione si faceva variare variando la temperatura, con bagno frigorifico intorno alla *a*. Anche qui si cercava di stazionare più a lungo che fosse possibile nei vari gradi successivi di pressione. Per le pressioni non troppo elevate, tenendo il capillare aperto si poteva far gorgogliare il gas regolarmente, ma per le pressioni maggiori il capillare venne chiuso. Si sot-

[1] Bruni e Padoa, loc. cit.

toposero alla pressione sempre 5 ccm. di soluzione, che veniva dapprima saturata a pressione ordinaria con H_2S;

Solfato ferroso.

Soluzioni 1 molec. $t = 22°$.

1.	Soluzione neutra precip. fra	cm.	20-30		
2.	» acida $\frac{1}{250}$ N, H_2So_4 precip. fra . .	»	73-75	atm.	0,98
3.	» » $\frac{1}{200}$ » » » » . .	»	210-230	»	2,7
4.	» » $\frac{1}{150}$ » » » » . .	»	326-348	»	4
5.	» » $\frac{1}{100}$ » » » » . .	»	430-461	»	5,5
6.	» » $\frac{1}{50}$ » » » » . .	»	700-741	»	9,2

Questa serie di misure comincia con due termini stabiliti con l'apparecchio precedente. Notevole è la determinazione del limite per la soluzione neutra, unico caso, perchè per soluzioni neutre non fu mai prima raggiunta. Certo noi non diamo un assoluto significato a queste cifre; troppo complessi procedono i fenomeni e troppo semplici furono i mezzi da noi adoperati per lo studio di essi.

Specialmente le misure ad alta pressione saranno affette d'errori in eccesso. Però a noi sembra che esse illustrino i fenomeni almeno in via relativa; e pur ammettendo che intervengano i fenomeni di ritardo, illustrano chiaramente che questi non solo sono influenzati dalle concentrazioni dell'acido e del sale (vedi Bruner), ma anche dalla concentrazione dell'H_2S.

Ritentammo di sperimentare anche con il Mn; dalle soluzioni neutre e riccamente concentrate del solfato e del cloruro non riuscimmo ad ottenere precipitato. Cercammo di studiare sali ad acido più debole, soprattutto il formiato in soluzioni acide, ma i fenomeni non procedono in maniera ben netta, ed esigono uno studio più profondo.

In base alle considerazioni che ci vennero suggerite dalla nostra ricerca, noi intendiamo non solo di approfondire lo studio nel senso già iniziato, ma di estenderlo anche sui seguenti punti:

I. Riprendere in varî casi lo studio degli equlibri fra soluzioni saline e solfuri, dal punto di vista moderno.

II. Esaminare se è possibile impedire o far retrocedere l'idrolisi di certi solfuri.

III. Verificare se è possibile determinare le condizioni d'esistenza dei solfidrati dei metalli pesanti.

Geologia. — *Contemporaneità dei depositi vulcanici e glaciali in provincia di Roma.* Nota di Giotto Dainelli, presentata dal Socio Carlo De Stefani.

Che ghiacciai sieno un tempo esistiti sui monti della provincia di Roma, espresse, credo, per il primo, l'ipotesi il Viola ([1]), quando, descrivendo il Monte Castello, il quale si inalza nella valle del Sacco sopra a S. Nicola, attribuì, per quanto dubbiosamente, una origine morenica al potente conglomerato che lo costituisce; supponendo, per la possibile esistenza di ghiacciai, una maggiore elevazione degli Ernici durante il quaternario.

Che in tale gruppo montuoso la degradazione sia avvenuta, nei tempi recenti, in misura tanto notevole, come sarebbe necessario ammettere per spiegarsi la presenza di ghiacciai, data la loro attuale elevazione; che il conglomerato del Monte Castello sia veramente morenico, o non piuttosto fluviale; e che esso, se pure di origine glaciale, possa trovare origine in antiche vedrette o lingue di ghiaccio, annidate in altri monti, più propizi di quel che gli Ernici non fossero, — non intendo investigare in questa Comunicazione, con la quale invece voglio dar conoscenza di altre, e sicure, traccie glaciali, da me osservate in provincia di Roma.

La conca di Filettino, nell'alta valle dell'Aniene, mostra infatti in tutti i suoi caratteri morfologici una impronta speciale, che è impossibile spiegare sotto l'influenza degli attuali agenti esterni.

Data la costituzione rocciosa, essenzialmente calcarea, un fatto, che a prima vista colpisce, si è la mancanza quasi assoluta di quelle forme superficiali che coi fenomeni carsici si ricollegano; mancanza che subito salta agli occhi, quando si paragoni la morfologia delle circostanti regioni, del piano di Arcinazzo, per esempio di località tipica. Eppure fenomeni carsici, nel lato senso della parola, non mancano; e la quasi assoluta assenza di acque superficiali in tutta la conca di Filettino ne è una prova; solo in cima alla vallecola terminale, che chiamasi Fosso della Moscosa, si trova una piccola sorgente (1617 m.), l'unica in tutto il bacino; la quale, dopo una decina di metri di corso, — si noti bene, — artificiale, sparisce nuovamente nel terreno. Altre sorgenti, ed abbondanti, si hanno solo proprio nel mezzo del paese di Filettino, sotto un erto salto roccioso, dal quale il bacino, — una tipica valle a sacco, — è limitato alla sua estremità aperta.

([1]) G. Viola, *Osservazioni geologiche nella valle del Sacco in provincia di Roma e studio petrografico di alcune roccie,* Boll. del R. Comit. Geol. d'It., 1896, vol. 37, pag, 35.

Dunque, regione carsica è questa certamente; ma vi mancano del tutto quelle specialissime forme superficiali, che dei terreni carsici sono caratteristiche.

Ma se si osserva la conca di Filettino, ancora un altro contrasto verrà fatto di notare, tra le sue dimensioni cioè, che, nella valle Granara la quale quasi per intero la costituisce, sono abbastanza grandi, quali si convengono ad una valle già di molto progredita nel ciclo di sua formazione, e le sue forme, le quali, presentando, dovunque, sulle cime e sui fianchi dei monti, curve convesse, dimostrano che siamo decisamente al di fuori di una regione tipicamente valliva.

Le quali due osservazioni bastano già di per sè a dimostrare che la morfologia della conca di Filettino dipende da una causa eccezionale, agente nel passato; giacchè quelle attuali non valgono a spiegarla. Ed un esame più dettagliato riesce a confermare ed a meglio specificare questa prima ipotesi.

I fianchi convessi dei monti, i quali raggiungono nel Monte Viglio la massima loro altezza (2156 m.), ma costituiscono del resto, tutto attorno, una cresta di rado e di poco inferiore ai due mila metri, si mostrano ripetutamente incisi da nicchie, più o meno profonde, più o meno ben conservate, ma che tutte, pei loro caratteri, non potendosi ascrivere nè all'azione di acque correnti, nè di frane, nè di fenomeni carsici, debbonsi sicuramente riconoscere come circhi glaciali. L'altezza del loro fondo è varia; ma è chiaro l'aggruppamento in due serie, in ciascuna delle quali le differenze di livello sono assai piccole, e per le quali si possono assumere le quote medie di 1400 e di 1650 metri.

Il Fosso della Moscosa, nel quale pure si possono riconoscere circhi corrispondenti a questi due ed anche ad un terzo livello, intermedio, presenta ancora un nuovo carattere, non meno importante: i suoi fianchi si mostrano sempre più o meno incurvati, convessi in alto, concavi in basso, riunendosi poi nel fondo con una superficie quasi pianeggiante, nella quale è inciso uno stretto solco torrentizio. Le sue dimensioni, se pure diminuiscono, assolutamente, dal suo sbocco nella valle Granara, via via che lo si risalga, presentano pertanto delle alternanze, corrispondenti ad alternate variazioni del suo pendìo: cioè, a tratti meno inclinati corrispondono sezioni più ampie e viceversa. Dati questi caratteri non è davvero a ritenersi tipica valle d'erosione acquea il breve Fosso della Moscosa. Infatti l'erosione dell'acqua si fa primitivamente in forma di solchi, e la corrosione è limitata al letto del torrente; donde deriva che nel dominio erosivo un fiume forma una incisione la cui sezione è a V. Qui invece, in tutte le sezioni del Fosso della Moscosa, il profilo costante è quello di una U, più o meno aperta. Ora, tutte le valli montane, dove abbia avuto corso una massa di ghiaccio, la quale sempre divide la sua azione corrosiva sopra più larga superficie, a differenza di ciò

che fanno le acque correnti, presentano in genere una sezione a trogolo, mentre le pareti opposte nelle altezze medie cadono maggiormente inclinate, e si uniscono in un fondo più o meno pianeggiante. Il Fosso della Moscosa appare dunque modellato da una massa di ghiaccio, la quale, esagerando preesistenti inuguaglianze del fondo, ne ha fatto una tipica valle a gradini.

Tutto il fondo dell'ampia valle Granara, come il vicino vallone di Vaglie (sottoposto alla cresta del Monte Pratiglio), è costituito da un potente e saldo conglomerato, il quale dalle case di Filettino si estende fin presso lo sbocco del Fosso della Moscosa, dove raggiunge la quota di 1200 metri.

Questo conglomerato, ritenne l'attenzione del Viola [1], che, dopo averlo minutamente e con esattezza descritto nella sua costituzione ed estensione, ne volle riconoscere l'origine in un grande lago quaternario, sbarrato, a valle, là dove adesso l'Aniene passa la stretta della Costa Lunga.

Già i caratteri dei materiali costituenti questo conglomerato, e sopra tutto della loro distribuzione, caratteri che io stesso ho dovuto riconoscere non dissimilmente da come ha fatto e ridetto il Viola, escludono di per sè una origine lacustre. Poi, la mancanza assoluta di traccie di una linea di riva, come è prodotta dai così detti laghi aperti, ad uno dei quali il presunto lago avrebbe dovuto corrispondere; e specialmente il solco, che si può intravedere, inciso nel calcare in posto, sotto al conglomerato, e che vale a provare che innanzi alla deposizione di questo le condizioni idrografiche della conca di Filettino non dovevano essere molto differenti dalle attuali; ed altre considerazioni ancora, riguardanti i caratteri dei *poljen* inondati (come avrebbe dovuto essere morfologicamente il lago, supposto, di Filettino), fanno escludere sempre, per il grande conglomerato, una origine lacustre.

Esso invece presenta tutti i caratteri di un deposito formatosi per opera di un fiume divagante; però, se si paragona la sua estensione longitudinale, di circa quattro chilometri, e la sua potenza, con la lunghezza della piccola valle a monte del conglomerato stesso, la quale non raggiunge i tre chilometri, — anche ammettendo qui un corso d'acqua poderoso, non si vedrebbe proporzione adeguata tra causa ed effetto. E tanto più, che un fiume di grande portata mal possiamo imaginare, considerando l'odierna assoluta siccità della regione e la esiguità del solco torrentizio anteriore al deposito del conglomerato. Dunque se questo, date le attuali condizioni climatiche ed idrografiche della regione, non può trovare origine in un'azione esclusivamente fluviale, si dovrà ricorrere all'ipotesi di condizioni diverse, ora cessate, quali ci ha indicato l'osservazione morfologica dei monti che ci circondano, e spiegarlo con un'origine fluvio-glaciale.

[1] G. Viola, *La struttura carsica osservata in alcuni monti calcarei della provincia romana*, Boll. del R. Comit. Geol. d'It., 1897, vol. 28, pp. 178-179.

Oltre al grande conglomerato, altri depositi, questi però assai più limitati, si possono osservare nella conca di Filettino, e cioè nel Fosso della Moscosa, sotto al Monte Viglio e nel vallone di Vaglie. Essi, dai caratteri generali degli elementi che li costituiscono e dalla positura loro, si mostrano già come morene; ma tale natura poi è manifestamente provata dalla presenza abbastanza frequente di tipici ciottoli lisciati e striati. L'altezza di tali depositi morenici è attorno ai 1540 metri.

Da quanto ho sommariamente esposto si deduce che nel bacino di Filettino si hanno traccie di due successive glaciazioni: la prima probabilmente ha originato ghiacciai di circo al livello di 1400 metri, e nel Fosso della Moscosa un ghiacciaio vallivo, che verosimilmente doveva giungere con la sua fronte presso ai 1200 metri di altezza, là dove appunto ha principio il grande conglomerato fluvio-glaciale; la seconda ha dato luogo solo a vedrette più alte, attorno ai 1650 metri, con le quali sono in evidente rapporto i sottostanti depositi morenici.

Dei molti metodi escogitati per calcolare il limite attuale delle nevi perpetue, non uno, forse, si può applicare con esattezza nel càso di antiche glaciazioni. Anche il metodo di Höfer, usato generalmente per riconoscere i limiti nei varî gruppi montuosi della Penisola Balcanica, nei quali sono state riconosciute traccie glaciali, se tende a dare valori errati per difetto nel caso di ghiacciai vallivi, come ha dimostrato il Richter, tende d'altra parte a fornire cifre errate per eccesso nel caso di ghiacciai di circo, come avrò modo altrove di chiarire. Del resto, esso sarebbe insufficiente per la glaciazione inferiore del bacino di Filettino, della quale non si sono conservate morene.

Così che, seguendo il Richter, il quale è venuto alla conclusione che circhi pianeggianti occupati da ghiacciai rappresentino abbastanza bene, con la loro elevazione, il limite delle nevi, possiamo accettare le quote di 1400 e di 1650 metri, avvertendo però che esse rappresentano soltanto i limiti orografici, mentre quelli climatici, per le speciali condizioni topografiche della regione, dovettero essere naturalmente alquanto superiori.

La differenza che intercede tra i due limiti è di 250 metri. Anche nella Penisola Balcanica sono state spesso citate due glaciazioni successive: una con ghiacciai vallivi, l'altra con ghiacciai di circo; però la differenza dei rispettivi limiti delle nevi non è stata data per i singoli gruppi montuosi; quindi non si potrebbe dire quali analogìe possano esservi con quanto abbiamo osservato nell'Appennino di Roma. Certo però nei Carpati meridionali tale differenza tra i due limiti delle nevi è stata determinata dal De Martonne intorno ai 250 metri: cifra perfettamente concordante con quella da noi determinata nella conca di Filettino.

Del resto credo che, per adesso almeno, non si possa far paragoni sincronici fra le glaciazioni della Penisola Balcanica (come lo Cvijic ha tentato)

e dell'Appennino con quelle delle Alpi, ben note dagli studî specialmente di Penck e di Brückner; rimanendo per ora incertezza se le due glaciazioni balcaniche ed appenniniche debbano corrispondere ai due periodi di Riss e di Würm, riconosciuti nelle Alpi, o non piuttosto a due stadii del periodo di Würm.

Ma un'altra conclusione assai più importante sono in grado di fare: quella appunto per la quale, forse più specialmente, ho intrapreso le mie escursioni nell'alta valle dell'Aniene per consiglio del prof. Carlo De Stefani.

Esaminando al microscopio i materiali sottili i quali costituiscono per la massima parte le morene corrispondenti alla seconda glaciazione, vi si può riconoscere, dentro ad una massa fangosa principale di detriti calcarei, degli elementi per lo più frammentizî, e cioè: feldspato, probabilmente plagioclasico, magnetite, ferro titanato, mica scura, pirosseno verde, brunastro o nero, olivina, e poi, abbondanti più che tutti, cristalli di un minerale caolinizzato, nei quali è supponibile una originaria natura leucitica.

I quali minerali, se sono facilmente riconoscibili come vulcanici, fanno d'altra parte supporre che sieno provenuti dal vulcano laziale, dal quale appunto essi sono stati descritti dal Sabatini.

Comunque sia, riserbandomi di continuare ancora le già intraprese ricerche, sta fin da adesso il fatto della assoluta contemporaneità nell'Italia centrale di fenomeni glaciali e di manifestazioni vulcaniche: contemporaneità la quale, se pure era già stata per molti argomenti supposta, non era però peranco stata provata.

E più particolarmente si può dire che il vulcano laziale, se ad esso appartengono i minerali ora citati, ha fatto certo eruzione durante il periodo glaciale di Würm; giacchè le sue ceneri, trasportate dai venti, si sono depositate sui ghiacci della seconda glaciazione dei Simbruini.

Le quali conclusioni ho creduto interessante di presentare adesso come Comunicazione preliminare di uno studio, la cui importanza, non piccola per la recente storia geologica dell'Italia peninsulare, mi auguro ancora accresciuta da ulteriori, prossime ricerche.

DISSERTAZIONI ACCADEMICHE

DELLE UNIVERSITÀ DI FREIBURG i B., GENÈVE, GIESSEN, HARLSRUHE, KIEL, KÖNIGSBERG, STRASSBURG, UPSALA e WÜRZBURG.

I. — FREIBURG i. B.

ANSCHÜTZ A. — Versuche über den Einfluss des Lichts auf das Kristallisieren übersätigter Lösungen. Mit Löslichkeitsbestimmungen an Erdalkalihalogenaten. Freiburg, 1905. 8°.

ARNDT A. — Das Lebensalter der Myomkranken in seiner Bedeutung für die Indikationsstellung zum operativen Eingriff. Freiburg, 1906. 8°.

ARONADE O. — Die Alkoholpsychosen in der psychiatrischen Klinik zu Freiburg i B. 1887-1905. Freiburg, 1905. 8°.

AXENFELD T. — Serumtherapie bei infectiösen Augenerkrankungen. Freiburg, 1905. 4°.

BAYER H. — Ueber Herpes zoster ophthalmicus und Unfall. Freiburg, 1906. 8°.

BAYER R. — Zur Frage der Luftembolie. Freiburg, 1906. 8°.

BERGMANN J. — Die operative Behandlung des durch chronische Blepharitis entstandenen Ektropiums. Berlin, 1906. 8°.

BIEBER A. — Ein Beitrag zur recidivierenden Glaskörperblutung und ihrer Behandlung durch Carotisligatur. Berlin, 1906. 8°.

BLOCK G. — Zur Morbidität und Mortalität im Wochenbett. Statistische Beiträge zur dem Material der Universitätsfrauenklinik zu Freiburg i. B. von den Jahren 1899-1903. Freiburg, 1906. 8°.

BLUMENFELD T. — Zwei Fälle von peripapillären Sarkom der Chorioidea. Berlin, 1905. 8°.

BLUMENSTOCK G. — Ein Fall von Myelocystocele. Freiburg, 1905. 8°.

BOGEL H. — Zur Kenntnis der Derivate aromatischer Ketone und Aldehyde mit mehrwertigem Jod. Freiburg, 1905. 8°.

BORCHERS. F. — Beitrag zur elektrolytischer Reduktion aromatischer Nitrokörper. Freiburg, 1905. 8°.

BRAÜTIGAM A. — Ueber reflektorische Pupillenstarre nach Contusio bulbi und nach Kopfverletzungen, Freiburg. 1906. 8°.

CARL R. — Ueber Darmverschluss durch Gallensteine. Freiburg, 1905. 8°.

COHN H. — Myom und Gravidität. Egeln, 1906. 8°.

COHN L. — Zur Frage der Umwandlung der menschlichen Tuberkel-bazillen im Organismus des Frosches. Freiburg, 1906. 8°.

DAEMISCH G. — Zur Kenntnis des o-Tolylaldehyds. Freiburg, 1905. 8°.

DAIGGER O. — Sterblichkeit der Mütter und Kinder bei Eklampsie und Placenta praevia. Freiburg, 1905. 8°.

DEWITZ O. v. — Beiträge zur Hilfsschulfrage. Freiburg, 1905. 8°.

DÖBLIN A. — Gedächtnisstörungen bei der Korsakoffschen Psychose. Berlin, 1905. 8°.

DORN J. — Sterblichkeit der Kinder bei Beckenend- und Querlagen in der Frauenklinik zu Freiburg i. B. in den letzten 20 Jahres. Freiburg, 1905. 8°.

DÜBBERS W. — Beitrag zur Tränensackextirpation. Freiburg, 1905, 8°.

EMMINGHAUS B. — Ein Fall von trichterförmig verengtem Becken. Aachen, 1906. 8°.

ENGLAENDER H. — Ueber Pupillenstarre im hysterischen Anfalle. Aachen, 1906. 8°.

FABIAN R. — Beitrag zur Wirkung des

Tetanus-Antitoxins beim Tetanus des Menschen. Berlin, 1906. 8°.

GARHAMMER C. — Thrombose im Gebiete der Vena centralis retinae. Freiburg, 1905. 8°.

GATTENBERG G. — Drei Fälle von Luxatio sub talo. Karlsruhe, 1906. 8°.

GEEST W. — Untersuchungen über die Erzielung eines möglichst geringen Keimgehaltes in der Luft des Operationsraumes ausgeführt in Operationsaal der Freiburger Frauenklinik. Freiburg, 1906. 8°.

GOETSCH W. — Ueber den Einfluss von Karcinommetastasen auf das Knochengewebe. Freiburg, 1906. 8°.

GOLDBERG H. — Ueber hysterische Amaurose. Berlin, 1905. 8°.

GRAF H. — Ueber sympathische Ophthalmie, besonders sympathische Netzhautablösung und vollständige Heilung des sympathisierenden und sympathisierten Auges. Freiburg, 1905. 8°.

GRISSLICH O. — Ein Fall von Osteomalacie sechs Jahre nach doppelseitiger Castration. Freiburg, 1905. 8°.

GUGELBERGER F. X. — Ueber Eklampsie an der Freiburger Universitäts-Frauenklinik. Freiburg, 1906. 8°.

HACK R. — Blutige Reposition veralteter und verwachsener Ellbogengelenksluxationen. Freiburg, 1905. 8°.

HARTER H. — Ueber p-Aethylphenylhydrazin, Pikryl- und o-p-Dinitrophenyl-p-Aethyl-Phenylhydrazin und Derivate derselben. Freiburg, 1904. 8°.

HARTMANN H. — Ueber jodometrische Oxydationsagentien. Stuttgart, 1906. 8°.

HELLMANN A. — Differentialdiagnose zwischen Arteriosclerotischer Geistesstörung und progressiver Paralyse. Freiburg, 1905, 8°.

HEROLD F. — Ueber Dioxypropenylcarbonsäure (α, γ-Dioxypropan α, α, γ-Tricarbonsäure) und α, γ-Dioxyglutarsäure. Freiburg, 1905. 8°.

HIRSCH Käte. — Zur Frage der Frühperforation der Membrana Descemeti bei eitriger Keratitis. Berlin, 1905. 8°.

HIRSCH L. — Ueber die idiopathische sogenannte primäre abscedierende Paranephritis bei Kindesalters. Freiburg, 1905. 8°.

HIRSCHBERG M. — Ueber die Erfolge der operativen Behandlung der Peritonealtuberculose in den letzten 15 Jahren. Freiburg, 1905. 8°.

HOLLÄNDERSKY S. -- Zur Kasuistik der Nabeltumoren. Freiburg, 1905. 8°.

HUBER A. — Beiträge zur Kenntnis der Glazialerscheinungen im südöstlichen Schwarzwald. Stuttgart, 1905. 8°.

HUCKLENBROICH P. — Ueber einen Fall von Osteom nebst Mucocele der Stirnhöhle, sowie über einen Fall von Sarkom des Siebbeins. Freiburg, 1905. 8°.

KANTOROWICZ W. — Ueber die Senkung der Gebärmutter während Schwangerschaft. Freiburg, 1906. 8°.

KAUERT E. — Ueber Retroflexio uteri puerperalis. Freiburg, 1906. 8°.

KNOPF H. — Ueber die Behandlung der varikösen Unterschenkelgeschwüre mit Berücksichtigung der Entstehung von Varicen. Berlin, 1906. 8°.

KOCH M. — Ueber partus praecipitatus. Freiburg, 1905. 8°.

KÖPKE OTTO. — Ueber o-Chinolylketone und ihre Derivata. Freiburg, 1906. 8°.

KÜSTER E. — Ueber Kaltblütertuberkulose. Leipzig, 1905. 8°.

KUTZINSKI A. — Zur Frage der Zeugnisfähigkeit bei Psychosen. Freiburg, 1905. 8°.

LANGMUIR F. L. — Ueber die quantitative Bestimmung des Chroms auf gewichtsanalytischen und kolorimetrischen Wege. Freiburg, 1906. 8°.

MARGOLIN M. — Intermittierendes Hinken. Freiburg, 1905. 8°.

MARTIN K. — Ueber den pathologischen Affekt. Freiburg, s. a. 8°.

MASCHKE W. O. — Ueber gutartige Duodenalstenosen. Freiburg, 1906. 8°.

MAYER K. — Ueber traumatisehe Meningitis. Freiburg, 1905. 8°.

MEDOW M. — Sympathicus-Resection bei Glaucom. Freiburg, 1905. 8°.

MOLINA-CASTILLA I. — Knochenverände-

rungen bei Rachitis. Freiburg, 1905. 8°.

Monier-Williams G. W. — Ueber die Anwendung der Grignard'schen Recktion zur Synthese von Aldehyden. Freiburg, 1905. 8°.

Nebel W. — Ein Fall von traumatisch entstandenem Angioma meningeale venosum des linken Stirnhirnes mit besonderer Berücksichtigung des Ausganges von Schädeltraumen in Geschwülste und in Porencephalie. Elberfeld, 1905. 8°.

Neuberg W. — Ueber den Geburtsverlauf bei engem Becken. Hannover, 1906. 8°.

Neumann R. — Ein Fall von transitorischer Aphasie bei tuberkulöser Meningitis. Berlin, 1905. 8°.

Perl K. — Ueber conjugale Tabes mit besonderer Berücksichtigung der Augensymptome. Berlin, 1906. 8°.

Philipp J. — Ueber Bromderivate des p-Toluchinolins und über p-Chinolinaldehyd. Freiburg, 1906 8°.

Pinczower A. — Beiträge zur Kenntnis zur Globulinurie bei Kindern. Ratibor, 1905. 8°.

Pott P. — Studien üb.r die Dissoziationen von Calcium-, Strontium- und Baryum Karbonat. Freiburg, 1905. 8°.

Rahe H. F. — Die Resultate der wegen chronischer Tuberkulose der Niere vorgenommenen Nephrectomieen. Bonn, 1905. 8°.

Reichenheim O. — Ueber die Elektrizitätsleitung einiger natürlich-kristallisierter Oxyde und Sulfide und des Graphits. Freiburg, 1905. 8°.

Reif G. — Beiträge zur Kenntnis der ana-Oxychinolone. Freiburg, 1906. 8°.

Rohrer H. — Ein Fall von Narben-Carcinom nach alter complicierter Fractur. Freiburg, 1904. 8°.

Rubin J. — Tuberkulose und Schwangerschaft. Berlin, 1905. 8°.

Rumely E. A. — Ueber die Beziehungen der Appendicitis zu den weiblichen Generationsorganen. Freiburg, 1906. 8°.

Sachs H. E. — Ueber die Aetiologie und Therapie der vaginalen Atresieen. Berlin, 1905. 8°.

Salinger F. — Ueber intrauterine Verblutung des Kindes bei Placentarlaesion. Berlin, 1906. 8°.

Schenk T. — Ueber eine operativ entfernte Lebergeschwulst. Freiburg, 1905. 8°.

Schiepan W. — Ueber Ovarienimplantation. Berlin. 1905. 8°.

Schmidt A. — Ueber die Todesursachen der Kinder während der Geburt. Berlin, 1905. 8°.

Schneider K. — Ueberführung der Persulfocyansäure in Dithiobiurete und Triazole. Freiburg, 1906. 8°.

Schnitter A. — Ueber leukämische und pseudoleukämische Hautweränderungen. Freiburg, 1906. 8°.

Scholtz T. — Ueber die Einwirkung von Schwefelammonium auf Fett-aromatische Ketone. Freiburg, 1905. 8°.

Schorigin P. — Die Lichterscheinungen während der Kristallisation und die temporäre Triboluminescenz. Freiburg, 1905. 8°.

Schweitzer B. — Ueber Knorpel- und Knochenbildung in der Gaumenmandeln. Freiburg, 1905. 8°.

Seidlitz W. v. — Geologische Untersuchungen im östlichen Raetikon. Freiburg, 1906. 8°.

Sichel M. — Zur Behandlung frischer Harnröhrenvertetzungeu. Freiburg, 1906. 8°.

Sommer E. — Die nicht auf den Meeresspiegel reduzierteu Jahres-, Januar-, April-, Juli- und Oktober-Isothermen Deutschlands. Mannheim, 1905. 8°.

Stahl H. — Herz und Schwaagerschaft. Freiburg, 1906. 8°.

Stein G. — Ueber Cholesterin. Freiburg, 1905. 8°.

Stiller M. — Zur Kenntnis der Grignard'schen Reaktion. Freiburg, 1905. 8°.

Steinbrück W. — Die chirurgische Behandlung des Magengeschwürs. Freiburg, 1905. 8°.

Thielen H. — Ueber dte Sterblichkeit früh- und rechtzeitig geborener Kinder in den ersten neun Wochenbettstagen. Freiburg, 1905. 8°.

Thilenius R. — Beitrag zur Kenntnis der aromatischen Aldehyde. Freiburg, 1905. 4°.

Thoma E. — Ueber das Wärmeleitungsproblem bei wellig begrenzter Oberfläche und dessen Anwendung auf Tunnelbauten. Karlsruhe. 1906. 8°.

Trautwein H. — Ueber tuberkulöse Caries der Orbitalknochen. Freiburg, 1906. 8°.

Trautz M. — Studien über Chemilumineszenz. Leipzig, 1905. 8°.

Ucke A. — Ueber Derivate des Parajodbenzaldehydes. Freiburg, 1905. 8°

Vogel F. — Experimentelle Untersuchungen über das Verhalten von Xerosebacillen im Glaskörper von Kaninchen (bei gegen Diphtherie immunisierten und nicht immunisierten Tieren). Freiburg, 1906. 8°.

Wackers R. — Ueber einen Fall von Myoklonie. Freiburg, 1906. 8°.

Wachter O. E. — Ueber einen Fall von erworbener Dislokation und Atrophie einer Niere. Freiburg, 1905. 8°.

Weingaertner M. — Ein Beitrag zur operativen Reklination der Katarakt. Freiburg, 1906. 8°.

Wilckens O. — Die Meeresablagerungen der Kreide und Tertiärformation in Patagonien. Stuttgart, 1905. 8°.

Wirth F. — Ueber die Elementarteiler einer linearen homogenen Substitution. Freibu g, 1906. 8°.

Witte E. — Beiträge zur Kenntnis der Azochinoline. Freiburg, 1905. 8°.

Wolff P. W. — Ueber traumatische Haematomyelie. Freiburg, 1906. 8°.

Wolfson F. — Beiträge zur Kenntnis der aromatischen Aldehyde. Freiburg, 1905. 8°.

Zacharias K. — Ueber Mortalität und Morbidilät bei Placenta praevia (Aus der Freiburger Universitäts-Frauenklinik). Berlin, 1906. 8°.

Zeikel H. — Ueber die im Organismus kerrschenden Molekularkräfte. Berlin, 1905. 8°.

Zoeppritz K. — Gealogische Untersuehungen im Oberengadin zwischen Albulapass und Livigno. Freiburg, 1906. 8°.

II. — Genève.

Adert M. J. — Contribution à l'étude de l'Atrophie cérébrale. Genève, 1906. 8°.

Arcis H. E. (d') — Un cas de kyste vrai du fémur — Etude sur les kystes des os longs. Gand, 1906. 8°.

Audeoud G. E. — Des maxima et de la vitesse d'ascension des Températures utilisées en Clinique. Genève, 1906 8°.

Basadonna N. — Etude sur la solubilité dans l'eau des malates alcalino-terreux et quelques essais sur le dosage de l'acide malique. Genève. 1906. 8.

Beau P. F. — Contribution à l'étude de la pression artérielle chez la famme à la fin de la grossesse, pendant l'accouchement et les suites de couches. Gèneve, 1906. 8°.

Bernhard H. — I. Recherches sur quelques dérivés du Biphenylméthylolid — II. Recherches sur la Méthylation de quelques dérivés de l'Antrhaquinone. Genève, 1905. 8°.

Bonnefoy M. — Simulatin et aliénation (Analyxe de quatorze cas cliniques). Lyon, 1906. 8°.

Bourcart F. E. — Les Lacs alpins suisses. Étude chimique et physique. Genève, 1906. 4°.

Braïlowsky Z. A. — Recherches sur la prétendue efficacité des tractions rythmées de la langue dans l'asphyxie. Genève, 1906. 8°.

Brissard A. — La fréquence du goître à l'Asile de Bel-Air. Genève, 1905. 8°.

Cantoni H. — Recherches relatives à la décomposition des oxalates alcalinoterreux par les solutions aqueuses des sulfates alcalins. Genève, 1906. 8°.

Chatzmann R. — De la bilatéralité du signe de Lasègue dans la sciatique. Genéve, 1906. 8°.

Cramer A. — Des avantages de l'addition de phosphate disodique au repas d'épreuve. Genève, 1905. 8°.

Curchod H. — Contribution à l'étude des

niveaux bactériens de Beijerinck. Genève, 1905. 8°.

Doleff N. — Cytodiagnostic des épanchements pleuraux. Paris, 1905. 8°.

Drzewieka-Dowgierd A. — Le Narcyl. Étude expérimentale, Genève, 1905. 8°.

Dunant G. — Action des alcalis sur les sels quaternaires de la papavérine et quelques notices sur la série quinolinique. Genève, 1906. 8°.

Duprat H. — L'adénopathie trachéobronchique tuberculeuse chez les enfants. Sa fréquence, son expression clinique, son origine, son influence sur le poumon. Genève, 1906. 8°.

Goldenberg-Silber M. — Grosse tumeur variqueuse congénitale da la paroi thoracique. Genève, 1906. 8°.

Gottrau H. (de) — Contributions à l'étude des colorants azoxiniques. Genève, 1906. 8°.

Granigg B. — Recherches minéralogiques et pétrographiques sur la partie supérieure de la vallée du « Möll ». Vienne, 1906. 8°.

Grigoroff S. — Contribution à la pathogénie de l'Appendicite. Genève, 1905. 8°.

Gueorguieff F. — Amino et Oxy-Acridines. Genève, 1906. 8°.

Guye H. — La décharge disruptive dans les gaz aus pressions élevées. Genève, 1905. 8°.

Harran E. B. — Ethers éthyliques de quelques phénols et acides aromatiques. Genève, 1906. 8°.

Henneberg H. — L'Anesthésie dite médullaire par les injections intrarachidiennes de stovaïne. Genève, 1905. 8°.

Humbert C. — Contribution à l'étude de l'Itchthyose foetale. Genève, 1906. 8°.

Jouguilevitch E. — Sur le sarcome primitif des poumons. Genève, 1906. 8°.

Kalachnikoff H. — Du signe de Lasègue en dehors de la sciatique. Ses rapports avec le signe de Kernig. Genève, 1906, 8°.

Kampmann A. — La pathogénie de la Leucocytose digitalique. Genève, 1905. 8°.

Kayalof E. — Etude des toxines des pédicellaires chez les oursins. Paris, 1906. 8°.

Kerschmann R. — Des érythèmes dans les méningites aiguës cérébro-spinales. Genève, 1906. 8°.

Laubé E. — I. Constitutions des éthers monométhylés de l'alizarine.— II. Combinaisons de benzocoeroxonium. — III. Tableau d'ensemble des éthers des oxyanthraquinones. Genève, 1906. 8°.

Lee G. W. — Contribution à l'étude stratigraphique et paléontologique de la Chaine de la Faucille. Genève, 1905. 4°.

Lessitchroff D. — Contribution à l'étude de l'érysipèle de la face, la fréquence et sa mortalité. Genève, 1906. 8°.

Matthey G. — Recherches synthétiques dans la série des Rosindulines. Berne, 1906. 8°.

Mayor E. — La théorie sensorielle de la déviation conjuguée de la tête et des yeux post-hémiplégique. Genève, 1906. 8°.

Morin C. — Contribution à l'étude des Malformations congénitales de la main. Genève, 1906. 8°.

Müllhaupt H. — Untersuchung der durch Einatmung von giftigen oder irrespirablen Gasen in der Schweiz von 1897-1901 vorgekommenen Todesfälle. Bern, 1906. 8°.

Neil A.-A. — Recherches dans la série des Azoxines. Genève, 1906. 8°.

Ornstein S. — La suppléance des capsules surrénales au point de vue de leur richesse en adrénaline. Genève, 1906.8°.

Panchaud L. — Synthèse de l'Euxanthone. Genève, 1905. 8°.

Peiffer S. — Sur quelques dérivés de la Quinoléine. Genève, 1906, 8°.

Petroff S. — Étude sur la Dunite et les Gabros ouralitisés du Cérébriansky. Genève, 1906. 8°.

Prager H. — I. Étude de l'action de l'acide nitreux sur les colorants du type triphénylméthane ou diphenylnaphtylmethane. — II. Étude des produits d'oxydation des 2. 4. diamidophénols. Genève, 1906. 8°.

REH T. — Contribution à l'étude de la pneumographie clinique. Genève, 1906. 8°.

ROATTA G. B. — Contribution à l'étude de la maladie d'Addison. Genève, 1906. 8°.

ROLL C. — Recherches sur la composition chimique des calcaires du Crétacé inférieur des environs de Neuchâtel. Genève, 1906, 8°.

ROMANOVITCH D. — Recherches expérimentales sur l'Isopral et en particulier sur son action cardiovasculaire. Genève, 1905. 8°.

ROMILLY A. T. — Étude sur la différence de potentiel de l'Arc Merucure-Platine. Genève, 1906. 8°.

SANDOMIRSKY K. — De l'évolution de la formule cytologique dans les pleurésies. Genève, 1905. 8°.

TER-GAZARIAN G. — Densités orthobares de l'Acétonitrile et du Propionitrile jusqu'au point de vue critique. Genève, 1906. 8°.

TOVSTKIN M. — La durée des convulsions cérébro-bulbaires et médullaires chez les différentes espèces animales. Genève, 1906. 8°.

VEILLARD J. — Contribution à l'étude du traitement de la Tuberculose Pulmonaire au moyen du sérum antituberculeux des Marmorek. Lausanne, 1905. 8°.

VEYRASSAT A. — De l'emploi de la solution physiologique chaude dans le traitement des ulcères. Genève, 1905. 8°.

YENNAROPOULOS N. — Analyse de quelques cas de folie quérulente. Genève, 1906. 8°.

III. — GIESSEN.

ALLMANN R. — Beitrag zur Kenntnis des ansteckenden Scheidenkatarrhs der Rinder. Esslingen, s. a. 8°.

BAUER G. F. A. — Ueber den Aetherextrakt aus tierischen Serum. Giessen, 1906. 8°.

BAUMANN A. — Die Morbidität im Wochenbette bei praecipitierten Geburten. Marburg, 1906. 8°.

BEHRENS K. — Vergleichende Untersuchungen über das Isophysostigminum sulfuricum (Merck) und das Physostigminum sulfuricum. Stuttgart, 1906. 8°.

BEILING K. — Beiträge zur makroskopischen und mikroskopischen Anatomie der Vagina und des Uterus der Säugetiere. Bonn, 1906. 8°

BIRKHOVEN J. — Kasuistische Beiträge zur Frage der Ovarialtumoren bei Sckwangerschaft. Giessen, 1905. 8°.

BIRNBAUM A. — Beitrag zur Hydrolyse des Natriumphenolats beim Siedepunkt einer wässrigen Lösungen. Giessen, 1906. 8°.

BLANCKE P. — Zur Kasuistik der Augenerkrankungen bei Akne rosacea. Giessen, 1906. 8°.

BÖHM E. — Zur Kenntnis der Fluoride. Giessen, 1906. 8°.

BÖHMER A. H. — Ueber das Aneurysma der pars membranacea septi. Giessen, 1905. 8°.

BONHOFF K. — Bericht über die Wirksamkeit der Universitäts-Augenklinik zu Giessen vom 1. April 1903 bis zum 31. März 1904. Giessen, 1906. 8°.

BRADSHAW L. — Ueber die Komplexität einiger Salze der Mohr'schen Salzreihe. Die Dissociation von Salzen des Typus $(M')_2 M''(SO_4)_2 . 6H_2O$ in wässeriger Lössung. Giessen, 1906. 8°.

BRAND H. K. — Erfahrungen über Stieltorsion bei Ovarialtumoren und ihre Folgen. Giessen, 1905. 8°.

BRENNEISEN C. — Pharmakologische Beobachtungen über Orcin und Cresorein. Borna-Leipzig, 1905. 8°.

BRÜGGEMANN Joseph. — Ueber Darm-Invagination mit besonderer Berücksichtizung des Kindesalter. Giessen, 1905. 8°.

D'HEIL R. — Beitrag zur Frage des Bakteriengehalts der Milch und des Euters. Berlin, 1906. 8°.

EISENMANN S. — Ueber chronischen Rotlauf beim Schweine. Stuttgart, 1905. 8°.

ENGAU R. — Klinisch-statistische Mitteilungen über die in der Giessener Augenklinik beobachteten Fälle von

Strabsimus divergens. Giessen, 1906. 8°.

Engel C. — Ueber das Aneurysma der Nierenarterie. Giessen, 1906. 8°.

Fischer F. — Untersuchungen über die Widerstandsänderung von Palladium Drähten bei der Wasserstoff-Okklusion. Leipzig, 1906. 8°.

Franke E. — Therapeutische Versuche bei Trypanosomenerkrankung. Jena, 1905. 8°.

Gebb H. — Alypin, ein neues Anästhetikum. Giessen, 1905. 8°.

Gepp H. — Ueber Inversionssummen. Giessen, 1906. 8°.

Grohmann W. — Die Abnormitäten in den Proglottiden der Cestoden, insbesondere der Bothriocephaliden. Giessen, 1906. 8°.

Günter E. — Der Cloroformgehalt von Blut, Leber und Niere während der Narkose. Giessen, 1906. 8°.

Hamers M. — Verhalten der Halogenverbindungen des Quecksilbers in reinem und in bei 18° mit Wasser gesättigtem Aethylacetat. Giessen, 1906. 8°.

Heidrich K. — Anatomisch-physiologische Untersuchungen über den Schlundkopf des Vogels mit Berücksichtigung der Mundhöhlenschleimhaut und ihrer Drüsen bei Gallus domesticas Giessen, 1905. 8°.

Heinhold M. — Ueber die Entstehung des Pyropissitis. Berlin, 1906. 8°

Hermjohanknecht B. — Ueber Fremdkörper im Innern des Auges. Oelde, 1905. 8°.

Hesselmann E. J. — Elektrochemische Reduktion einiger Nitro-Amino-Azo — Verbindungen. Giessen, 1905. 8°.

Höfling R. — Der Aetherextrakt des tierischen Blutes. Giessen, 1906. 8°.

Hollandt R. — Die Zungenaktinomykose des Schweines; neue krenothrixähnlische Fruktifikationsformen des Aktinomyces in der Zunge und in den Tonsillen. Berlin, 1906. 8°.

Hölscher E. — Der Cloroformgehalt von Blut und Gehirn während der Narkose. Giessen, 1905. 8°.

Horn R. — Ein Fall von Siderosis Bulbi mit pathologisch-anatomischem Befund. Giessen, 1906. 8°.

Hornickel P. — Vergleichende Untersuchungen über den histologischen Bau der Tranendrüse unserer Haussäugetiere. Giessen, 1905. 8°.

Janzen R. — Die Resorption des Jodoforms bei Einspritzung bon Jodoformöl. Geissen, 1905. 8°.

John K. — Nebennierenpräparate mit besonderer Berücksichtigung des Suprarenins und Adrenalins und deren Verwendung in der Tierheilkunde. Borna-Leipzig, 1906. 8°.

Jungmann B. — Die in der Giessener Frauenklinik in den Jahren 1892-1900 ausgeführten Ovariotomien bei Tumoren des Ovarium mit besonderer Berucksichtigung des Dauererfolges. Giessen, 1905. 8°.

Kahn K. — Zur Casuistik der Pfortaderthrombose. Giessen, 1906. 8°.

Kallenbach H. — Der Fettgehalt des Blutserums. Giessen, 1906. 8°.

Kammer O. — Jnversionen bei Permutationen mit Wiederholung. Giessen, 1905. 4°.

Kaufmann A. — Zur Behandhung der habituellen Patellar-Luxation. Giessen, 1906. 8°.

Kayser F. — Ueber Resorption des Jodoformöls. Giessen, 1906. 8°.

Keller A. — Ueber ringförmige Trübungen an der vorderen Linsenfläche nach Contusionsverletzungen des Auges. Giessen, 1906. 8°

Klein E. — Ueber das Vorkommen von Schweineseuchebakterien und diesen ähnlichen Bakterien in der Nasenhöhle des Schweines. Berlin, 1905. 8°.

Kloft H. — Zwei Fälle von Hereditärer Ataxie. Strassburg, 1906. 8°.

Kobold O. — Ein Fall von congenitalem Muskel- und Knochendefekt am Thorax mit Waehstumsstörungen der rechten oberen Extremität. Giessen, 1905. 8°.

Koch E. — Die Haftung des Dienstherrn für das Gesinde. Giessen, 1905. 8°.

Kozàk L. — Der Einfluss der Düngemittel

auf die Stickstoffumsetzung, mit besonderer Rüchsicht auf die chemische Zusammensetzung des Bodens. Altenburg, 1905. 8°.

Kranich J. — Zur Methodik der Bestimmung von Fett und Fettsäuren im Blute. Giessen, 1906. 8°.

Kuhn G. — Eine Beitrag zur Kenntnis vom feineren Bau des Eileiters der Haussäugetiere. Berlin, 1906. 8°.

La Croix v. Langenheim A. — Die chemischen Vorgänge im Eisen-Nickel-Akkumulator. Giessen, 1905. 8°.

Langenbach E. — Die Sauerstoff Chloroformnarkose. Giessen, 1905. 8°.

Lantelme E. — Beitrag zur Hydrolyse des Natriumphenolats beim Siedepunkt seiner wässrigen Lösungen. Giessen, 1906. 8°.

Lindenbaum E. — Vanadinpentoxyd als Oxydationsbeschleuniger insbesondere für Zucker zu Oxalsäure durch Salpetersäure. Frankfurt, 1906. 8°.

Loebell A. — Ueber congenitalen Radiusdefekt. Giessen, 1906. 8°.

Maas H. — Ein Beitrag zur Kenntnis der Korrelationserscheinungen bei den Futterrüben. Bonn, 1903. 8°.

Maass F. — Ueber Lumbalanaesthesie beim Hunde. Giessen, 1906. 8°.

Martin M. — Was hat man von der quantitativen Glykogenbestimmung zum Nachweis von Pferdefleisch nach dem Reichsfleischbeschaugesetz vom 1. April 1903 zu halten? Berlin, 1906. 8°.

Martin O. — Beiträge zur Frage der Splenectomie. Giessen, 1905.

Marx F. — Ueber Agnathie. Giessen. 1905. 8°.

Möckel P. — Zur Kasuistik den Karbolgangrän. Giessen, 1905. 8°.

Mueller A. — Zur Kenntnis einiger Phentriazole. Giessen, 1905. 8°.

Müller B. — Ein Beitrag zur Kenntnis der Pulsionsdivertikel der Speiseröhre Giessen, 1905. 8°.

Münster H. — Die Brauneisenerzlagerstätten des Seen- und Ohmtals am Nordrand des Vogelsgebirges. Berlin, 1905. 8°.

Oppermann T. — Experimentelle Beiträge zur Aetiologie der natürlichen Milzbrandfälle. Berlin, 1905. 8°.

Orbig H. — Verwendung elektrolytischer Amalgame zur Reduktion organischer Stoffe. Giessen, 1906. 8°.

Otte A. — Klinisch-statistische Beiträge zur Lehre von der Kurzsichtigkeit. Giessen, 1905. 8°.

Pansch K. — Ueber Stenose des Isthmus Aortae, mit gleichzeitiger Persistenz des Ductus arteriosus Botalli bei Neugeborenen. Giessen, 1905. 8°.

Peters H. — Ueber Jodipin-Resorption. Giessen, 1905. 8°.

Petschelt O. — Untersuchungen uber die im Anschluss an die Tracheotomie bei Pferden auftretenden Komplikationen an der Trachea. Stuttgart, 1905. 8°.

Petter J. — Kritische Studie zur Entwicklung des Sphygmographen. Giessen, 1906. 8°.

Pier W. — Zur Kasuistik der angeborenen und erworbenen pathologischen Pigmentierungen des Bulbus. Giessen, 1906. 8°.

Ploch F. — Wohnung und Tuberkuloseverbreitung. Giessen, 1906. 8°.

Rauther M. — Beiträge zur Kenntnis von Mermis albicans v. Sieb. mit besonderer Berücksichtigung des Haut-Nerven-Muskelsystems. Jena, 1906. 8°.

Richter J. — Ueber den Einfluss der Körperbewegung auf die Temperatur bei Pferden. Berlin. 1905. 8°.

Ritter v. Tabora D. — Ueber die Beziehungen zwischen Magensaftsekretion und Darmfäulnis. Naumburg, 1906. 8°.

Roepke P. — Vergleichende Untersuchungen über die Wirkung der Mydriatica beim Pferde. Stuttgart, 1906. 8°.

Rückel W. — Ueber das Lymphom resp. Lymphadenom der Lider und der Orbita. Halle, 1905. 8°.

Rücker A. — Ueber Hydrolyse von Ammoniumsalzen in siedender wässriger Lösung. Giessen, 1906. 8°.

Sauer R. — Eine polynomische Veralge-

meinerung des Fermatschen Satzes. Giessen, 1905. 8°.

Schaad F. — Zur Prognose der Cataracta traumatica. Giessen, 1906. 8°.

Schaaf Hein. — Zur Kenntnis der Kopfanlange der Cysticerken, insbesondere des Cysticercus der Taenia solium. Jena, 1905. 8°.

Schaaf Hugo. — Casuistische Mitteilungen über Sinusthrombose. Giessen, 1906. 8°.

Schmidt F. — Immunisierung gegen Schweinepestbazillen mit Autolysaten, Schüttelextrakten und Zerreibungsprodukten dieser Bazillen. Berlin, 1906. 8°.

Schmidt G. — Ueber die Resorption von Methylenblau durch das Darmepithel. Bonn, 1906. 8°.

Schmitt A. — Der Frachtzuschlag im Eisenbahnfrachtrecht. Dortmund, 1905. 8°.

Schmitz K. — Die Assimilationsbecken der Giessener Frauenklinik. Giessen, 1906. 8°.

Schneider K. — Ueber die Zersetzung des Chloroforms durch tierische Gewebe. Cassel, 1905. 8°.

Schulte F. — Die Therapie des engen Beckens mit besonderer Berücksichtigung der Kraniotomie. Giessen, 1905. 8°.

Schuster R. — Ueber einen ungewöhnlichen Fall von Osteomalacie. Giessen, 1905. 8°.

Schweickert P. — Beiträge zur intravenösen Injektion von Chloralhydrat beim Pferde. Darmstadt, 1906. 8°.

Seiler W. — Beiträge zur Kenntnis der Ocellen der Ephemeriden. Jena, 1905. 8°.

Simonsen S. — Zur Prognose und Therapie der Bulbusrupturen. Giessen, 1906. 8°.

Spann J. — Das Haemomelasma ilei beim Pferde. München, 1905. 8°.

Springefeldt E. O. F. — Ist Griserin ein Heilmittel der Tuberkulose? Berlin, 1906. 8°.

Stolpe B. — Ueber die mittelst der Aglutination nachweisbaren Beziehungen des Streptococcus equi zu den vom Menschen stammenden Streptokokken. Berlin, s. a. 4°.

Stutzin J. — Ueber die typische Pigmentdegeneration der Netzhaut an der Hand von 46 Fällen. Giessen, 1905. 8°.

Tecklenborg A. — Tuberkulose und Schwangerschaft. Giessen, 1906. 8°.

Titze C. — Beitrag zur Immunisierung gegen Geflügelcholera, Schweineseuche und Schweinepest mit « Aggressinen » nach Bail nnd mit Bakterienextrakten nach Conradi und Brieger. Berlin, 1906. 8°.

Trier H. — 105 Geburten aus Querlage beobachtet an der Frauenklinik zu Giessen. Giessen, 1905. 8°.

Trümpler F. — Klinische Beobachtungen bei Steisslagen, besonders beim engen Becken. Giessen, 1906. 8°.

Voigt W. — Der gegenwärtige Stand der Lehre von der Tabak- und Alkoholamblyopie mit Benutzung des Materials der Giessener Universitäts-Augenklinik. Giessen, 1906. 8°.

Vossschulte K. — Ueber einen Fall von Harnleiterplastik. Giessen, 1906. 8°.

Wagner E. — Zur diagnostischen Bedeutung der Leukocytose bei akuten Eiterung. Schneidemühl, 1905. 8°.

Walther W. — Beiträge zur Lehre von der Stauungsleber. Giessen, 1905. 8°.

Werner A. — Kindersterblichkeit bei engem Becken. Giessen, 1906. 8°.

Willmann L. — Ein Beitrag zur Therapie der ischämischen Kontrakturen und Lähmungen. Giessen, 1905. 8°.

Wolff M. — Ueber einen Fall von Kypophysis-Sarkom beim Pferde. Berlin, 1906. 8°.

Zanen J. P. — Der heutige Stand der Moorkultur und Moorbesiedelung im Deutschen Reiche dasgestellt an der Hand einer kulturtechnisch-ökonomischen Studiumreise. Giessen, 1906. 8°.

Zweig A. — Zur Lehre von der persistierenden Pupillar-Membran. Giessen, 1905. 8°.

IV. — Karlsruhe.

Allner W. — Zur Kenntnis der Bunsenflamme. München, 1905. 8°.

Brode J. — Ueber die Oxydation des Stickstoffes in der Hochspannungsflamme. Halle, 1905. 8°.

Eberle F. — Ueber Abkömmlinge des β-Amido-Anthrachinons. Karlsruhe, 1906. 8°.

Faber G. — Ueber die Zusammengehörigen Konvergenzradien von Potenzreihen mehrerer Veränderlicher. Leipzig, 1905. 8°.

Hellpach W. — Grundgedanken zur Wissenschaftslehre der Psychopathologie. Leipzig, 1906. 8°.

Herzog R. O. — Chemisches Geschehen im Organismus. Heidelberg, 1005. 8°.

Koehler G. W. — Die Rohrbruchventile. Konstruktions - Grundigen, Untersuchungs-Ergebnisse und Anwendungsregeln. Berlin, 1906. 8°.

Koehler E. J. — Ueber einige physikalische Eigenschaften des Sandes und die Methoden zu deren Bestimmung. Nürnberg, 1906. 8°-

Koenig J. — Die Oxydation und die Oxyde des Palladiums. Karlsruhe, 1905. 8°.

Loeb A. — Elektrolytische Untersuchungen mit symmetrischem und unsymmetrischen Wechselstrom. Halle, 1905. 8°.

Manns J. — Zur Kenntnis der Kondensation aromatischer O-Amidoketone. - Ueber Normal-Profil- u. Isopropylanthranil. Strassburg, 1905. 8°.

Meuth H. — Kinetik und Kinetostatik des Schubkurbelgetriebes 1905. s. l. 8°.

Pick W. — Ueber Ferrosilicium. Karlsruhe, 1906. 8°.

Skita A. — Synthesen hydroaromatischer Amidocarbonsäureester. Karlsruhe, 1905. 8°.

Siefert X. — Der deutsche Wald, sein Werden und seine Holzarten. Festrede bei dem feierlichen Akte des Rektorats-Wechsels an der Grossh. Technischen Hochschule « Fridericiana ». Karlsruhe, 1905. 8°.

Sieveking H. — Beiträge zur Theorie der Elektrischen Entladung in Gasen. Freiburg, 1906. 8°.

Steinkopf W. — Versuche zur Synthese des Nitroacetonitrils. Karlsruhe, 1906. 8°.

Weis A. — Untersuchungen in der Pyridinreihe. Karlsruhe, 1905. 8°.

Weyl A. — Messung von Diffusions-Potialen konzentrierter Chloridlösungen. Leipzig, 1905. 8°.

V. — Kiel.

Andreesen H. — Beschreibung and Theorie eines neuen Apparats zur Registrierung der Vertikal-Intensitäts-Variationen des Erdmagnetismus. Kiel, 1905. 8°.

Becker A. — Messungen an Kathodenstrahlen. Leipzig, 1905. 8°.

Behrends P. — Ueber einen Fall von zentraler Gliomatose des Rückenmarkes mit Ausgang vom Lendenmark. Kiel, 1904. 8.

Bengsch O. — Ein Fall von diabetischer Gangrän der Grosszehe; Nachweis der Arteriosklerose im Röntgenbild. Kiel, 1905. 8°.

Biermans H. — Ein Fall von akuter gelber Leberatrofie bei 2 1/2 Jahre altem Mädchen. Kiel, 1904. 8°.

Birkenholz V. — Zur Casuistik der Spontanfracturen bei Tabes dorsalis. Kiel, 1905. 8°.

Blochmann E. — Ein Fall von Myxom des linken Vorhofs. Kiel, 1904, 8°.

Bolle L. — Casuistischer Beitrag zur operativen Behandlung der Elephantiasis. Kiel, 1905. 8°.

Brandes H. — Ueber die radioaktive Emanation der Bodenluft und der Atmosphäre. Kiel, 1905. 8°.

Brutzer A. — Querriss des Dünndarms. Kaxeristitcher Beitrag zu den subcutanen Verletzungen des Bauches. Kiel, 1905. 8°.

Dannmeyer F. — Die Oberflächen- und Volumenberechnung für den Lobatschefskij'schen Raum mit besonderer Berüeksichtigung der Rotationskörper und Polyeder. Göttingen, 1904. 8°.

Dubbels H. — Ueber den Einfluss der Dunkelheit auf die Ausbildung der Blätter und Ranken einiger Papilionaceen. Kiel, 1904. 8°.

Erdmann F. — Ueber Pulsionsdivertikel der Harnblase mit ulcerativen Prozessen. Kiel, 1905. 8°.

Fraenkel M. — Ueber Orchitis febrosa. Kiel, 1905. 8°.

Friedrich O. — Zur Casuistich der Axillar-Aneurysmen und über ihre chirurgische Behandlung. Kiel, 1905. 8°.

Giese W. — Ueber Einwirkung von Chlor auf den p-Oxybenzaldehyd. Kiel, 1905. 8°.

Glöye J. — Ein Fall von multipler Knochenbrüchigkeit. Kiel, 1904. 8°.

Goldschmitt S. — Ueber einen Fall von Tumor der hinteren Schädelgrube. Lübeck, 1905. 8°.

Guischard J. — Ein Fall von hysterischer Amblyopie im Kindesalter. Kiel, 1905. 8°.

Haecker G. — Bestimmung des Transpanenzkoeffizienten des Nebels und der zugehörigen Sichtweite sowie Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Beleuchtungsstärke, Kontrastgrösse und Sehschärte. Kiel, 1905. 8°.

Hagedorn E. — Zur Kasuistik des durch Fremdkörper bewirkten Ileus (in einem Fall durch Murphy-Knopf im andern durch Ascaris lumbricoides). Kiel, 1904. 8°.

Heim J. — 43 Fälle von Genu valgum adolescentium. Kiel, 1904. 8°.

Heimann H. — Ueber einige neue Apparate zur Bestimmung der Helligkeit auf Arbeitsplätzen. Kiel, 1905. 8°.

Heinemann K. — Weitere Beiträge zur sogenannten Autoplastik nach der Radikaloperation des Carcinoma mammae. Kiel, 1904. 8°.

Heller A. — Ueber die Mitwirkung der Medizin am inneren Ausbaue des deutschen Reiches. Kiel, 1905 8°.

Hiller E. — Beitrage zur Morphologie der neutrophilen Leukozyten und ihrer klinischen Bedeutung. Kiel, 1095. 8°.

Hobohm J. — Beiträge zum Studium der Hautreflexe. Kiel, 1904. 8°.

Jahnson A. — Ueber einen Fall von Tumor cerebri (im rechten Schläfenlappen). Kiel, 1904. 8°.

Johnson M. — Synthese des α. d- und α. l-Phellandrens. Zur Kenntnis der d- und l-Menthenons. Kiel, 1905. 8°.

Keil M. G. — Zur Kasuistik der Darmrupturen durch stumpfe Gewalt. Kiel, 1904. 8°.

Kelbling G. — Radikaloperationen von Inguinalbrüchen bei Kindern. Kiel, 1904. 8°.

Kemfer E. — Zur Casuistik des Stokes-Adams-schen Krankheit. Kiel, 1905, 8°.

Kersten E. — Ein Beitrag zur Lehre von der « Syringomyelie nach Trauma ». Lübbecke, 1905.

Köhler H. — Zur Kasuistik der seitlichen Kniegelenks-Luxation. Kiel, 1904. 8°.

Kollecker E. — Ein Fall von Gallensteinileus. Berlin, 1905. 8°.

Leimbach E. — Ueber operative und medikamentöse Behandlung des Morbus Basedowii. Kiel, 1905. 8.

Mannel E. — Ein Fall von Myotonia congenita (Thomsen'sche Krankheit), verbunden mit progressiver Muskeldystrophie. Kiel, 1905. 8°.

Meyer O. — Beitrag zur Casuistik der acuten Beckenosteomyelitès. Kiel, 1904. 8°.

Muenk K. — Condensationen zwischen Oxalester und Methylaethylketon. Kiel, 1905. 8°.

Müller A. — Beitrag zur Klinik und Pathologie der Stirnhirutnmoren. Lubbecke, 1905. 8°.

Muller W. — Ein Fall von stark ossificirenden Sarkom-Metastasen nack Sarkom der fibula. Kiel, 1904. 8°.

Overdüyn C. — Zur Casuistik der primären akuten Osteomyelitis der Wirbelsäule. Kiel, 1905. 8°.

Philippe A. — Ueber ein Fall von Tumor cerebelli. Kiel, 1905. 8°.

Piper K. — Fraktura humeri mit Verletzung des Nervus radialis. Kiel, 1905. 8°.

Plenz P. G. — Schussverletzungen im Frieden. Kiel, 1905. 8°.

Quidde W. — Ueber Gauss'sche Kreise auf Rotationsflächen. Kiel, 1905. 8°.

Rechenberg O. E. — Ein Fall von Luxatio femoris centralis. Berlin, 1904. 8°.

Reichard P. — Ueber eine neue Darstellungsweise von Aminoaldehyden und Aminosäureu. Kiel, 1905. 8°.

Relotius H. — Zwei Fälle von Appendicitis bei ungewöhnlicher Lage des Appendix in der Magengegend. Kiel, 1904. 8°.

Riis O. — Erfolgreiche Strumektomie bei doppelseitiger Pneumonie. Kiel, 1904. 8°.

Ross M. — Beitrag zur Lehre von den schnellenden Fingern. Kiel, 1904. 8°.

Satttler H. — Ueber Eisenresorption und Ausscheidung im Darmkanal bei Hunden und Katzen. Kiel, 1904. 8°.

Schlagintweit W. — Ueber einen Fall von intra- und extracraniell gelegenem Echinococcus. Leipzig. 1905. 8°.

Scheeherr E. — Ueber Eisensplitterverletzungen des Auges. Kiel, 1904. 8°.

Schmidt E. — Ein Fall von Tuberculosis mammae. Lübeck, 1905. 8°.

Schneider O. L. — Ueber einen Fall von myelogenem Sarkom der oberen Tibiaepiphyse. Kiel, 1905. 8°.

Schütt O. — Ueber des Verschwinden der Reaktion bei der Bewegung eines materiellen Punktes auf Rotationsflächen. Kiel, 1905. 8°.

Schütze U. — Ein Fall von einseitiger isolierter totaler Oculomotoriusparalyse auf luetischer Basis. Kiel, 1905. 8°.

Schwedenberg T. — Ueber die Carcinose des Ductus thoracicus. Berlin, 1905. 8°.

Stellbaum C. — Ueber die Einwirkung von Semicarbazid auf aromatische α-Diketone und Ketonalkohole. Kiel, 1905. 8°.

Stock M. — Ueber einen Fall von Stillscher Krankheit bei einem zweijährigen Knaben. Kiel, 1904. 8°.

Teckener R. — Zwei Fälle von Perityphites actinomycotica. Kiel, 1905. 8°.

Türk H. — Zur Keuntnis der Dialdehyde und Ketoaldehyde. Neue Oxydationen mit Ozon. Kiel, 1905. 8°.

Ungerer O. — Ein Fall von Jacksonscher Epilepsie durch Trauma. Kiel, 1904. 8°.

Weist G. — Beiträge zur Cascustik der Myoclonie bei Epileptischen. Kiel, 1905. 8°.

Wilkens H. — Ein Fall von angeblich nach Trauma entstandener Syringomyelie. Kiel, 1904. 8°.

Winter A. — Ueber die logarithmischen Grenzfälle der hypergeometrischen Differentialgleichungen mit zwei endlichen singulären Punkten. Kiel, 1905. 8°.

Wöller F. — Die Bewegung eines Punktes, der von einem festen Zentrum angezogem, von einem andern festen Zentrum abgestossen wird. Kiel, 1905. 8°.

Zwanziger A. — Ein Fall von angeborener perinealer Dislocation des Testikels. Kiel, 1904. 8.

VI. — Königsberg.

Bergau W. — Ueber Acetylendicarbonsäure und Tribrombernsteinsäure. Königsberg, 1905. 8°.

Block W. — Studien über die Methoden zur Bestimmung des inneren Widerstandes und der Spannung stromliefernder galvanischen Elemente mit besonderer Berücksichtigung des Daniell Elementes. Königsberg, 1906. 8°.

Boehm H. — Ueber plastische Deckungen des Stumpfes nach Exerticulatio pedis und über Exarticulatio pedis mit dem Zirkelschnitt. Königsberg, 1906. 8°.

Engelbrecht H. — Ueber eine als Pankreascyste aufgefasste Geschwulst der Oberbauchgegend. Königsberg, 1905. 8°.

Gauer W. — Beitrag zur Kenntnis der Hirntumoren. Königsberg, 1906. 8°.

Goldmann S. — Ueber Dermato- und Polymyositis. Königsberg, 1905. 8°.

Häuer B. — Ueber Pfählungsverletzungen des Mastdarms mit gleichzeitiger Eröffnung des Bauchfells. Königsberg. 1906. 8°.

Heinecker E. — Zur Frage der Specifität der Haarverletzungen durch scharfe und stumpfe Gewalten. Königsberg, 1906. 8°.

Hoffmann W. — Statistik über 3000 Fälle von Conjunctivitis granulosa. Königsberg, 1906. 8°.

Jacobi J. S. — Ueber Exophthalmus intermittens. Königsberg, 1906. 8°.

Kahlweiss P. — Zur Casuistik der Bindehautverwertung. Königsberg,1905.8°.

Karpa P. — Zwei Fälle von angeborenem Dünndarmwerschluss. Berlin, 1906. 8°.

Lewit W. — Ueber Pankreasnekrose durch experimentelle Ischämie. Königsberg, 1906. 8°.

Linck E. — Die Hirschsprung'sche Krankheit bei Erwachsenen. Königsberg, 1906. 8°.

Lipschitz A. — Ueber den Einfluss der Hautpflege des Milchviehs sowie über die Einwirkung einiger Mineralstoffbeigaben zum Kraftfutter auf Milchergiebigkeit und Beschaffenheit der Milch. Königsberg, 1906. 8°.

Lösener W. — Ueber Trinkwasser und Wasserversorgungsanlagen. Königsberg, 1905. 8°.

Mangold L. — Ueber totalen Defect der Harnblase und Prostata durch Tuberkulose. Danzig, 1906. 8°.

Müller J. — Korsakow'scher Symptomencomplex bei Tabes. Königsberg, 1906. 8°.

Mulzer P. — Ueber das Vorkommen von Spirochaeten bei syphilitischen und anderen Krankheitsprodukten. Königsberg, 1905. 8°.

Nannes G — Untersuchungen über die Löslichkeit der Phosphorsäure und über die Hygroskopicität einiger typischen Bodenarten aus Skaraborgs Län. Königsberg, 1906. 8°.

Nieszytka L. — Ueber die isolierte Fraktur des Tuberculum majus humeri. Leipzig, 1906. 8°.

Pann G. — Beiträge zur Feststellung der wahren Oberflächenspannung wässeriger Sulfat-, Nitrat und Karbonatlösungen (zwischen 10° und 20° C). Königsberg, 1906. 8°.

Pietsch K. — Die moderne Narkose. Königsberg, 1905. 8°.

Raamot F. — Beitrag zur Bakterienflora des Edamer-Käses. Dorpat, 1906. 8°.

Romm M. — Ein Fall von Atlasluxation mit Abdruch des Zahnfortsatzes des Epistropheus. Tübingen, 1905. 8°.

Schlomann G. — Ueber paraureterale Lymphcysten. Königsberg, 1905. 8°.

Schroeter E. — Beiträge zur Rachistovainisierung. Königsberg, 1906. 8°

Schultze F. — Ueber die Einwirkung von Halogenen auf Salicylsaure in alkalischer Lösung. Königsberg, 1905. 8°.

Schütze O. — Ueber die Resultate der Winkelmann'schen Hydrocelenoperation. Königsberg, 1906. 8°.

Simon E. — Ueber die Blutungen aus den oberen Luftwegen. Königsberg,1906, 8°.

Smalakies A. — Zur Kenntnis der Tränkwasserverhältnisse ostpreussischer Güter. Königsberg, 1906. 8°.

Stein L. — Ueber Polioencephalitis superior acuta und Polioencephalomyelitis. Königsberg, 1906. 8°.

Thienemann J. — Untersuchungen über Taenia tenuicollis Rud, mit Berücksichtigung der übrigen Musteliden-Taenien. Berlin, 1906. 8°.

Unterberger F. — Ueber operative Verletzungen des Ductus thoracicus. Tübingen, 1905. 8°.

Weissbrem W. — Zur Kenntnis der Cataracta complicata. Köonigsberg, 1906. 8°.

Zade H. — Ueber postoperativen arteriomesenterialen Darmverschluss an der Duodeno-Jejunalgrenze und seinen Zusammenhang mit akuter Magendilatation. Tübingen, 1905. 8°.

VII. — Strassburg.

Adam E. — Ueber die Amputation des schwangeren uterus bei Myom. Strassburg, 1904. 8°.

Baer A. — Ueber gleichzeitige elektrische Reizung zweier Grosshirnstellen am ungehemmten Hunde. Altenburg, 1905. 8°.

Bartelmé A. — Erfahrungen über Stich- und Schuss-verletzungen des Thorax in der Strassburger chirurgischen Universitätsklinik. Strassburg, 1905 8°.

Black T. P. — Ueber den Widerstand von Spulen für schnelle elektrische Schwingungen. Strassburg, 1905. 8°.

Bosietter A. — Zur Kasuistik der Missbildungen des weiblichen Genitalien. Strassburg. 1904. 8°.

Bradshaw J. W. — Ueber die Flächendichtigkeit der Elektricität auf unendlich langen Cylindern. Strassburg, 1904. 8°.

Combie H. Mc. — Addition von Halogenwasserstoff an ungesättigten Para-Disubstituierten Benzolderivaten. Strassburg. 1905. 8°.

Conrath J. — Ueber den therapeutischen Wert des Urotropins mit besonderer Berücksichtigung der Nephritis bei Scharlach und andern Infektionskrankheiten. Strassburg, 1904. 8°.

Cordier J. — Ueber eine Gruppe von 96 Collineationen und Correlationen. Strassburg, 1905. 8°.

Dejonc J. — Vergleichende Bestimmungen des Keimgehalts des Wassers. Strassburg, 1904. 8°.

Eisenzimmer J. — Ueber Darmblutungen nach Brucheinklemmung. Strassburg, 1905. 8°.

Falk K. G. — Einige Kondensationen des Phtalaldehyds. Strassburg, 1905. 8°.

Feder E. — Beiträge zur Kenntnis der Basicität der Alkaloide, geprüft an ihrer Wirkung auf gewisse Oxydationsvorgänge. Strassburg, 1904. 8°.

Feustel R. — Ueber Kapillaritätskonstanten und ihre Bestimmung nach der Methode des Maximaldruckes kleiner Blasen. Leipzig, 1903. 8°.

Friedmann E. — Ueber die Konstitution der Merkaptursäuren. Strassburg, 1905. 8°.

Gaehtgens W. — Der Einfluss hoher Temperaturen auf den Schmelzpunkt der Nährgelatine. Strassburg, 1904. 8°.

Geissen A. — Ueber die Dielektrizitätskonstante isolierter Metallpulver und deren Verhalten im magnetischen Wechselfeld. Strassburg, 1905. 8°.

Glaser L. — Ueber Ovariotomie in der Geburt. Strassburg, 1904. 8°.

Hammann A. L. — Ueber Acrodermatitis. Strassburg, 1905. 8°.

Hartmann J. — Zur Kasuistik der Extrauteringravidität. Strassburg, 1904. 8°.

Hassmann W. — Ueber die Erfolge der Operationen bei Cataracta congenita. Strassburg, 1904. 8°.

Hauthal R. — Beiträge zur Geologie der argentinischen Provinz Buenos Aires. Gotha, 1904. 8°.

Hennico F. — Ueber neuere beckenerweiternde Operationen. Strassburg, 1905. 8°.

Hille W. — Ueber arysulfonierte Säureamide, Nitrile und Thioamide. Strassburg, 1904. 8°.

Hoppe H. — Ueber metallische Fremdkörper in Kehlkopf und Speiseröhre diagnostiziert und lokalisiert durch Röntgenstrahlen. Strassburg, 1905. 8°.

Jockers H. — Untersuchungen über die Veränderungen der Decidua basalis bei manuell gelösten Placenten. Strassburg, 1905. 8°.

Kippels K. — Involutorische Regelscharen zweiter und Raumkurven dritter und vierter Ordnung im geschart involutorischen Raum. Strassburg, 1904. 8°.

Kirschner M. — Syringomyelie und Tabes dorsalis. Strassburg, 1904. 8°.

Kleinschmidt E. — Untersuchungen über einige Fragen, die mit der drahtlosen Telegraphie in Zusammenhang stehen. Strassburg, 1904. 8°.

Koch H. — Ueber das Wesen, Vorkommen und die klinische Bedeutung der weissen Infarkte und der Placenta marginata. Strassburg, 1904 8°.

Kraft O. — Ein Fall von Endothelion der Ohrmuschel. Strassburg, 1904. 8°.

Lagrèze L. — Ueber habituellen Ikterus gravis Neugeborener. Strassburg, 1904. 8°.

Levi S. — Uber den Erfolg von 105 eitrigen Adnexoperationen ausgeführt in der Kaiserlichen Universitäts-Frauenklinik zu Strassburg i. E, aus den Jahren 1901-1904. Strassburg, 1904. 8°.

Leopold R. — Ueber Isophtalaldehyd und einige seiner Condensationsprodukte. Strassburg, 1905. 8°.

Lotmar F. — Zur Kenntnis der Albumosen des krystallisierten Serumalbumins. Strassburg, 1904. 8°.

Mieck L. — Ueber die Osteome der Kieferhöhle. Strassburg, 1905. 8°.

Möller J. — Ueber Vorkommen und Bedeutung der hämorrhagischen Erosionen des Magens. Strassburg, 1905. 8°.

Mollweide K. — Ueber Mortalität nach geburtshilflichen Operationen der Shassburger geburtshilflichen Poliklinik in den Jahren 1894-1903. Strassburg, 1904. 8°.

Morian C. — Beitrag zur Kenntnis der Pankreas-Entzündungen und Fettnekrose. Darmstadt, 1904. 8°.

Müller G. — Ueber die Bildung von Aminosäuren aus den Amiden ungesättigter Säuren. Sauren, 1905. 8°.

Müller R. — Beiträge zur Kenntnis des Diphenyldiacetylens. München, 1904. 8°.

Munier L. — Zur Histologie der Kehlkopfpolypen. Strassburg, 1905. 8°.

Oehler A. — Zur Diagnostik der Hirntumoren. Strassburg, 1905. 8°.

Panayeff J. v. — Beitrag zur Kenntnis in Dilaetone. Heidelberg, 1905. 8°.

Piel C. — Ueber die Kegelschnitte, welche durch drei Punkte und zwei Tangenten oder durch zwei Punkte und drei Tangenten bestimmt sind, und die Kegelschnittsysteme. Strassburg, 1906. 8°.

Rempp G. — Die Dämpfung von Kondensatorkreisen mit Funkenstrecke. Leipzig, 1905. 8°.

Riecker E. — Ueber einen Fall von Solitärtuberkel in der Hirnschenklhaube. Strassburg, 1904. 8°.

Rose E. — Die Axiome der projektiven Geometrie linearer Mannigfaltigkeiten. Strassburg, 1905. 8°.

Schellens W. — Ueber das Verhalten von pflanzlichen und tierischen Textilstoffen zu Metallsalzlösungen. Strassburg. 1905. 8°.

Schindler H. — Ueber tabische Augenstörungen. Strassburg, 1905. 8°.

Schmalholz A. — Zur Frage der Behandlung der Abortes (auf Grund einer Zusammenstellung von 649 Fällen der Strassburger Universitäts-Frauenklinik u. Poliklinik. Strassburg, 1905. 8°.

Schneider P. — Ovariotomie während der Schwangerschaft. Strassburg, 1904. 8°.

Schoepfer L. — Ueber Drehung der Frucht durch innere und äussere Handgriffe nach der Methode Fehling. Strassburg, 1905. 8°.

Schönebck J. — Beiträge zur Kenntnis der Halsrippen. Strassburg, 1905. 8°.

Schrumpf P. — Ueber die als Protozoen beschriebenen Zelleinschlüsse bei Variola. Berlin, 1905. 8°.

Siegel P. — Ueber wiederholte Geburten derselben Frau in bezug auf Gewischts- und Längenverhältnisse der Kinder und in bezug auf die Geburtsdauer. Strassburg, 1905. 8°.

Sittler P. — Die Sterilisation elastischer Katheter. Jena, 1905. 8°.

Spiegelberg E. — Ein Fall von Chorioepithelioma malignum. Strassburg, 1905. 8°.

Stadlin W. — Ueber die Kondensation von Salicylaldehyd und Furfurol mit Hippursäure. Zürich, 1904. 8°.

Stolte K. — Ueber das Schicksal der Monaminosäuren im Tierkorper nach Einführung in die Blutbahn. Brauschnweig, 1904. 8°.

Stoop F. C. — Ueber die Synthese des Serins, des Cysteïns und des Cystins. Utrecht, s. a. 8°.

Strauss H. — Ueber Koinzidenz von Masern und Diphterie. Strassburg, 1905. 8°.

S'zameitat A. — Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Itacon- und Teraconsäure. Strassburg, 1904. 8°.

Trimbach R. — Ueber die Veränderungen

des Blutes bei Syphilis in behandeltem und unbehandeltem Zustande. S. Ludwig, 1905. 8°.

Vogdt K. — Ueber einige Kondensationsprodukte des Terephtalaldehyds und ihr Verhalten bei der Reduktion. Strassburg, 1901, 8°.

Wallerstein J. — Ueber die Fistula urethrae penis congenita vera. Strassburg, 1904. 8°.

Walter M. — Die gleichseitige Hyperbel. Strassburg, 1904. 8°.

Wehrung G. — Beitrag zur Lehre von der Korsakoff'schen Psychose mit besonderer Berücksichtigung der pathologischen Anatomie. Berlin, 1905. 8°.

Wern P. — Ueber Komplikationen von intrathoracischen Strumen. Strassburg, 1905. 8°.

Wirtz K. — Ueber Toleranz des Auges gegen eingedrungene Fremdkörper. Strassburg, 1904. 8°.

Wolf A. — Ueber die an der medizinischen Universitäts-Klinik zu Strassburg behandelten Oesophaguserkrankungen (1888 bei Febr. 1905). Strassburg, 1905. 8°.

VIII. — Upsala.

Bodman C. — Om isomorfi mellan salter af vismut och de sällsynta jordmetallerna. Upsala, 1906. 8°.

Celander H. — Om övergången av đ > d i fornisländskan och fornnorskan. Lund, 1906. 8°.

Hellsing G. — Om α-aminonitriler α-aminotiamider samt ur de senare härledda glyaxadin-och trianzolderivat. Upsala, 1905. 8°.

Holmberg O. — Om framställning af ren neodymoxid och om tvänne nya metoder för separering af sällsynta jordarter. Upsala, 1906. 8°.

Mattson R. — Contributions à la theorie des fonctions entières. Upsal, 1905. 8°.

Pleijel. H. — Beräkning af mostånd och självinduktion hos ledare omgifna med metallmantel. Stockholm, 1906. 8°.

Rosander H. A. — Studier öfver Bladmossornas organisation. Mössa, vaginula och sporogon. Upsala, 1906. 8°.

Sylven N. — Om de svenska dikotyledonernas första förstärkningsstadium eller utveckling från frō till blomming. Upsala, 1906. 4°.

Wahlgren E. — Apterygoten aus Aegipten und dem Sudan nebst Bemerkungen zur Verbreitung und Systemetik der Collembolen. Upsala, 1906. 8°.

Wallén A. — Régime hydrologique du Dalelf. Upsala, 1906. 8°.

Witte — Till de svenska alfaarväxternas ekologi. Upsala, 1906. 8°.

IX. — Würzurg.

Bennigson F. — Beiträge zur Kenntnis der Hydroxylaminderivate. Berlin, 1905. 8°.

Boveri T. — Die Organismen als historische Wesen. Würzburg, 1906. 8°

Emmert B. — I. Das Verhalten des Succinimids bei der elektrolytischen Reduktisn. — II. Ueber die Ursache der spontanen Depression des Kathodenpotentials bei der Elektrolyse vendünnter Schwefelsäure. Würzburg, 1905. 8°.

Herweg A. J. — Beiträge zur Kenntnis der Jonisation durch Röntgen- und Kathondenstrahlen. Würzburg, 1905. 8°.

Hessel A. — Klimatologie Würzburgs in ihrer Entwickelung. Würzburg, 1906. 8°.

Kieser A. J. — Beiträge zur Kenntnis des Siliciums. Würzburg, 1905. 8°.

Rothschild J. — I. Ueber die Einwirkung von Pyridin auf, 1,5 Dichlor. 2,4 Dinitrobenzol. — II. Ueber den Einfluss von Methylgruppen auf die Nüance zweier durch einen Glutakonaldehydrest verkuppelter Triphenylmethanabkömmlinge. Würzburg, 1906. 8°.

Schmid K. — Die Entstehung des Alleghe-Sees in denDolomiten. Kempten, 1906. 8°.

Stern H. — Ueber Diaminobernsteinsäureäthylester. Würzburg, 1905. 8°.

Taylor C. O. — Ueber das Verstehen von Worten und Sätzen. Leipzig, 1905. 8°.

Wassmuth O. — Zur Kenntnis des Pyrrolidons, Würzburg, 1906. 8°.

Zahn C. — Ueber die Thioderivate aromatischer Aldehyde und ihre Entschwefelungsprodukte. Würzburg, 1906. 8°.

INDICE DEL VOLUME XV, SERIE 5ª. — RENDICONTI

1906 — 2° Semestre.

INDICE PER AUTORI

A

B

C

D

E

F

G

H

K

L

M

N

O

P

R

S

T

INDICE PER MATERIE

E

F

G

ERRATA-CORRIGE

A pag. 281 lin. 25, invece di: *di un punto potenziato,* legg.: *del punto potenziato che si considera.*

» » 283 nelle formule (11′) invece di $n_1 \operatorname{sen}^2 \psi$ e $n_2 \operatorname{sen}^2 \psi$ legg.: $n_1 \operatorname{sen}^2 \vartheta \operatorname{sen}^2 \psi$ e $n_2 \operatorname{sen}^2 \vartheta \operatorname{sen}^2 \psi$.

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª Transunti.
2ª Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — Transunti. Vol. I-VIII. (1876-84).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — Rendiconti Vol. I-VII. (1884-91).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — Rendiconti *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XV. (1892-1906).
Rendiconti *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIV. (1892-1906). Fasc. 3°-4°.
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VI. Fasc. 1°-9°.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII. Fasc. 1°.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

Ermanno Loescher & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze.*

Ulrico Hoepli. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 16 dicembre 1906.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

(*) Questa Nota verrà pubblicata nel prossimo fascicolo.

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*